

ÉTUDE PAR STM DE LA DÉPOSITION D'AGRÉGATS D'OR SUR TiO_2 ET MESURE DE L'ÉMISSION ÉLECTRONIQUE SECONDAIRE INDUITE PAR L'IMPACT D'AGRÉGATS SUR UNE SURFACE

THÈSE N° 3257 (2005)

PRÉSENTÉE À LA FACULTÉ SCIENCES DE BASE

institut de physique des nanostructures

SECTION DE PHYSIQUE

ÉCOLE POLYTECHNIQUE FÉDÉRALE DE LAUSANNE

POUR L'OBTENTION DU GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES

PAR

Pierre CONVERS

ingénieur physicien diplômé EPF
de nationalité suisse et originaire de Ballens (VD)

acceptée sur proposition du jury:

Prof. R. Monot, directeur de thèse

Prof. C. Comninellis, rapporteur

Dr W. Harbich, rapporteur

Prof. C. Henry, rapporteur

Dr R. Schaub, rapporteur

Lausanne, EPFL
2005

Version abrégée

Ce travail de thèse est consacré aux processus d'impacts, de diffusion et aux positions d'équilibres de métal déposé sur une surface. Le métal est déposé sous formes d'agrégats de manière contrôlée. Les agrégats utilisés sont formés soit d'or (Au_n), soit d'argent (Ag_n). Ils ont une taille ($n \in [1, 9]$), une charge et une énergie d'impact définie ($E = 10 - 4500$ eV). La surface est à température ambiante pendant le dépôt. Après dépôt, la surface peut être recuite et transférée dans un microscope à effet tunnel (STM). Ce microscope à température variable a été développé dans le cadre de cette thèse. L'approche de la surface par la pointe est réalisée par un moteur axial, ce qui permet de rendre le STM très rigide.

La première partie de ce travail porte sur l'évolution de l'or sur une surface de $\text{TiO}_2(110)$. La position et la taille des îles formées par l'or déposé sous forme d'atomes ou d'agrégats sur la surface sont déterminées à l'aide d'un STM. Un dépôt d'agrégats, par rapport à un dépôt atomique à même énergie ($10 < E < 100$ eV), produit des îles plus petites et plus nombreuses après un recuit de la surface à 800 K. Déjà avant le recuit, l'or diffuse sur la surface quel que soit le type dépôt. L'énergie d'impact apparaît comme un paramètre permettant de bloquer les agrégats ou les atomes par création de défauts et ainsi de diminuer la diffusion. Lors d'un dépôt à haute énergie, une partie de l'or déposé est invisible par STM. Cet or est soit sous la surface, soit il a été éjecté dans le vide au moment de l'impact et n'est donc pas resté sur la surface.

Le contrôle de la taille des îles devrait permettre d'obtenir un système stable, ayant une activité catalytique optimale pour l'oxydation du monoxyde de carbone. En effet, des groupes de recherche ont montré que la taille d'îles d'or sur une surface d'oxyde a une influence directe sur cette activité catalytique, qui par ailleurs est nulle si l'île a un diamètre supérieur à 5 nm.

La deuxième partie de ce travail concerne l'émission γ d'électrons induite par l'impact d'agrégats d' Ag_n^+ sur une surface de Pt et de HOPG. Les mesures sont réalisées en variant l'énergie d'impact (donc la vitesse v) des agrégats de taille n sur une surface donnée. La vitesse d'impact est comprise entre 10^4 et 10^5 m/s, soit moins que le seuil déterminé par une théorie classique. Une émission électronique $\gamma(v)$ est néanmoins observée pour chaque taille. Pour le monomère uniquement, une émission potentielle ($\gamma(v = 0) \neq 0$) est observée sur les deux types de surfaces, due à des ions excités dans un état métastable. Les courbes $\gamma(v)$ sont croissantes, ne montrant aucune oscillation mesurable. Ces mesures ne permettent pas par conséquent de confirmer celles de Meiwes-Broer et al. qui voient des oscillations pour des systèmes comparables. Ils voient dans ces oscillations un effet de la structure électronique des agrégats et de la surface.

Un modèle basé sur le chauffage local du gaz électronique de la surface est développé,

donnant des résultats en accord avec nos mesures. La température du gaz électronique est estimée à 3000-8000 K. Un comportement similaire pour les deux surfaces (Pt et HOPG) en fonction de la taille est mis en évidence reflétant la structure, probablement géométrique, des agrégats.

Finalement, un effet moléculaire plus important pour le HOPG que pour le Pt est observé : le nombre d'électrons émis par l'impact d'un Ag_n^+ est jusqu'à 7 fois plus élevé que le nombre total d'électrons émis par les impacts des n atomes indépendants. Pour le Pt, cette valeur n'excède pas 2.

Abstract

This thesis work focuses on impact and diffusion processes as well as equilibrium positions of a metal deposited on a surface. The metal is deposited in the form of clusters containing n atoms in a controlled way. Gold or silver clusters cations (Au_n^+ and Ag_n^+) are used. Their size ($n \in [1, 9]$), charge state and deposition energy ($E = 10 - 4500$ eV) are well defined. The surface being at room temperature during the deposition, can be annealed and transferred in a scanning tunnelling microscope (STM) after deposition. The variable temperature microscope was developed during this thesis. The approach of the tip is carried out by an axial motor, which renders the microscope very stable.

The first part of this work treats of the evolution of gold deposited on a $\text{TiO}_2(110)$ surface. Position and size of gold islands created by cluster or atomic depositions are determined by STM. Compared to atomic deposition at the same energy ($10 < E < 100$ eV), the cluster deposition produces smaller islands with a large islands density after annealing at 800 K. Regardless the deposition conditions, gold atoms diffuse on the surface already at 300 K. The impact energy is the key parameter to reduce the diffusion by cluster or atomic implantation or defect creation. Upon a high energy deposition, part of the deposited gold is invisible to the STM. The fate of these gold atoms is unclear : they are either buried under the surface or ejected in vacuum at the impact.

The control of the islands size should permit the creation of a stable system with an optimum catalytic activity (i. e. CO combustion). Research groups have shown that this activity is strongly influenced by the islands size. It is equal to zero if the diameter is greater than 5 nm.

The second part of this work is devoted to the electron emission γ induced by the impact of silver clusters Ag_n^+ on a Pt and HOPG surface. Measurements are made by varying the impact energy (and so the speed v) of size-selected clusters on a defined surface. Impact velocity ranges from 10^4 to 10^5 m/s, which is lower than the classical threshold. Nevertheless every cluster size produces an electron emission. A potential emission ($\gamma(v=0) \neq 0$) is observed for the monomer on both surfaces, which is caused by excited ions in a metastable state. The $\gamma(v)$ curves are increasing, and no mesurable oscillation are observed. This does not confirm earlier work by Meiwes-Broer et al. These authors found oscillations in γ on similar systems relating them to the electronic structure of the clusters and the surface.

A model based on heating of the electron gas is developed. This model gives good agreements with the $\gamma(v)$ curves. The electronic temperature is estimated to 3000-8000 K. Similar behavior on both surfaces (Pt and HOPG) depending of the cluster size is shown. This behavior is probably related to the geometrical structure of the clusters.

Finally, a more pronounced molecular effect is observed for the HOPG : the number of

electrons emitted by the impact of a Ag_n^+ is up to 7 times higher than the number of electrons emitted by impacts of n independent atoms. This value is smaller than 2 for the Pt surface.

Table des matières

1	Introduction	1
2	Phénomènes physiques étudiés	7
2.1	Processus de dépôt d'agrégats sur une surface	7
2.2	Evolution d'agrégats et d'atomes déposés sur une surface	8
2.2.1	Diffusion sur la surface	10
2.2.2	Autres processus	11
2.3	Structure d'équilibre des îles	11
2.4	Diffusion et structure d'or déposé sur TiO_2 (110)-(1×1)	12
2.5	Catalyse	14
2.5.1	Les principes	14
2.5.2	Catalyse du monoxyde de carbone	15
2.5.3	Effet catalytique de l'or	15
2.6	Dioxyde de titane : TiO_2	17
2.6.1	Applications générales	17
2.6.2	Intérêt d'étude	18
2.6.3	Structures	18
2.6.4	Défauts et mobilité des atomes	19
2.7	Emission électronique induite par impact de particules	19
2.7.1	Structure électronique du solide	20
2.7.2	Emission cinétique (KE)	21
2.7.3	Emission potentielle (PE)	25
3	Méthode expérimentale	29
3.1	Microscopie à effet tunnel	29
4	Dispositif expérimental	33
4.1	Vue d'ensemble	33
4.2	La source d'agrégats	35

4.3	La chambre de dépôt	37
4.3.1	Le manipulateur principal et le porte-échantillon	37
4.3.2	La Cage de Faraday	39
4.3.3	Le canon de nettoyage	40
4.3.4	Evaporateur et jet d'hélium	41
4.3.5	Système de détection d'électrons	41
4.4	La chambre de transfert	43
4.5	La chambre du STM	45
4.5.1	Le moteur linéaire	45
4.5.2	La tête de balayage	51
4.5.3	Le bloc STM, système de transfert et porte-échantillon	52
4.5.4	Ressorts de suspension	54
4.5.5	Système d'échange de pointe	56
4.5.6	Électronique	56
4.5.7	Système de refroidissement	57
4.5.8	Isolation vibrationnelle	59
4.5.9	Système de pompage	61
5	Dépôts d'atomes d'or sur TiO₂(110)	63
5.1	Introduction	63
5.2	Caractérisation du TiO ₂ (110)-(1×1) (rutile)	63
5.2.1	Imagerie par STM	65
5.3	Dépôts d'or sur TiO ₂ (110) réalisés par d'autres groupes	65
5.4	Procédure expérimentale	66
5.4.1	Préparation de la surface	67
5.4.2	Dépôt et recuit	67
5.4.3	Imagerie et analyses STM	68
5.5	Résultats	71
5.5.1	Au ₁ déposé à énergie thermique	71
5.5.2	Au ₁ ⁺ déposé à 50 eV	75
5.5.3	Au ₁ ⁺ déposé à 150 eV et 400 eV	77
5.5.4	Effet de l'énergie d'impact	80
5.5.5	Efficacité catalytique supposée des échantillons	87
6	Dépôts de Au_n⁺ sur TiO₂(110)	89
6.1	Introduction	89
6.2	Caractérisation des agrégats Au _n ^q	89

6.3	Résultats	91
6.3.1	Dépôt de Au_3^+ et Au_9^+ à basse énergie (50 eV)	91
6.3.2	Dépôt de Au_7^+ à 50 eV, 1000 eV et 4500 eV	94
6.3.3	Stabilité des grandes îles	97
6.4	Comparaisons des dépôts d'atomes et d'agrégats	98
6.4.1	Relation entre h et d	99
6.4.2	Comportement de h_{moy} et h_{max} avec la température de recuit	99
6.4.3	Densité d'atomes sur la surface	101
6.4.4	Hauteur des îles après recuit	103
6.4.5	Emplacement des îles	104
6.5	Modèle de diffusion	106
6.6	Conclusion	113
7	Emission électronique	115
7.1	Introduction	115
7.2	Caractérisation des systèmes	115
7.2.1	Les agrégats Ag_n^+	115
7.2.2	Structure du HOPG	116
7.2.3	Surface Pt(111)	118
7.3	Procédure expérimentale	118
7.4	Résultats	120
7.4.1	Emission potentielle de Ag_1^+	122
7.4.2	Comparaison avec des mesures d'autres groupes	123
7.4.3	Excitations directes d'électrons	125
7.4.4	Chauffage du gaz électronique	126
7.4.5	Dynamique d'échange de charges	134
7.5	Conclusion	137
8	Conclusion	141
	Bibliographie	143
	Curriculum Vitae	149
	Remerciements	151

Chapitre 1

Introduction

Depuis quelques décennies, il a été possible de fabriquer et d'étudier des systèmes physiques à l'échelle du nanomètre appelées "nanostructures". L'intérêt de ces recherches est double : premièrement, le fait que ces structures aient un nombre fini d'atomes les situent entre le solide (contenant plus de 10^{10} atomes) et l'atome isolé. Ceci leur confère des propriétés différentes voire inexistantes dans le solide, intéressantes d'un point de vue technologique et pour la recherche ; deuxièmement le besoin de miniaturisation des appareils technologiques, tout en les rendant plus performants, oblige les constructeurs à diminuer la taille des structures de base. L'informatique en est un bon exemple : entre les années 1960 et 2000, la capacité de stockage par unité de surface des disques durs a été multipliée par 10^6 , impliquant une diminution de la surface des unités de base de mémoire d'un même facteur [1]. Les micro-processeurs ont subi une avancée comparable, étant chaque année capables de faire plus d'opérations par unité de temps, pour des dimensions comparables.

Mais il n'est pas possible de diminuer indéfiniment la taille des objets tout en gardant leurs propriétés. A partir de l'échelle du nanomètre, les structures ont des comportements différents, liés à l'apparition de nouvelles propriétés. Ces dernières sont un atout pour la fabrication de nouveaux appareils aux propriétés nouvelles. Les propriétés particulières des nanostructures sont, pour beaucoup, liées à leur configuration électronique, au confinement électronique et à la présence élevée des atomes de surface et de bord par rapport aux atomes de volume. Ces propriétés sont optiques [2, 3], chimiques [4, 5], magnétiques [6], électriques [7], mécaniques [8, 9], etc...

Les intérêts technologiques sont donc nombreux, mais la réalisation technique se heurte encore à des problèmes de construction et de stabilisation des systèmes, ce qui nécessite des recherches plus approfondies et une meilleure connaissance des systèmes.

Les agrégats composent une classe de nanostructures particulières : ils sont composés d'un très petit nombre d'atomes. Ainsi, pour de très petits agrégats (contenant moins de 100

atomes), les propriétés dépendent très fortement de la taille et peuvent parfois être modifiées par l'ajout ou le retrait d'un seul atome [10]. Il est possible de produire des agrégats et de les déposer sur une surface ou dans une matrice, servant de "briques" pour une structure plus complexe.

Il existe deux approches principales pour la réalisation de nanostructures organisées sur une surface :

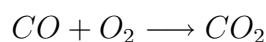
1. Assemblage "manuel" d'atomes : les atomes déposés sur une surface sont déplacés individuellement avec une pointe STM pour les placer à des endroits définis [11]. Mais cette méthode est limitée à la construction de très petites structures, car elle prend beaucoup de temps et n'est pas envisageable pour ordonner de grandes quantités d'atomes¹.
2. Croissance auto-organisée : cette méthode utilise simplement les lois de la physique et permet d'ordonner plus de 10^{15} atomes en un temps acceptable. Une certaine quantité de matière est déposée sur un support et s'organise sur de grandes distances en fonction du support et des paramètres thermodynamiques appliqués, notamment la température [12, 13, 14]. Ce mode de croissance est similaire à la formation d'un cristal, où les atomes adoptent une structure organisée.

Dans les deux cas, la matière peut être déposée sous forme d'atomes ou d'agrégats. En utilisant des agrégats, la deuxième méthode est décomposée en deux étapes : dépôt de structures définies (agrégats) et auto-organisation de ces dernières. Cette technique permet d'obtenir des structures mieux définies, la taille des agrégats étant choisie avant le dépôt [15, 16].

En plus de cette application, les agrégats ont de multiples utilisations dépendant de leur environnement dont voici quelques exemples :

- Projection à haute énergie sur une surface pour activer des réactions chimiques [17, 18] ou polir des surfaces² [19].
- Implantation dans une matrice inerte : cette dernière permet d'éviter les interactions entre le monde externe et les agrégats et de conserver leurs propriétés intrinsèques. Un objet macroscopique ayant certaines propriétés des agrégats peut donc être créé.

Une caractéristique très intéressante des agrégats d'or a été mise en évidence par Haruta [4]. Sous sa forme solide, l'or est chimiquement inerte pour beaucoup de réactions chimiques, notamment la catalyse d'oxydation



du monoxyde de carbone [20, 21]. Mais des particules d'or de moins de 4 nm de diamètre déposées sur du dioxyde de titane³ (entre autres) montrent une activité catalytique surprenante.

¹une surface de 1 cm^2 d'un solide contient $\sim 10^{15}$ atomes

²un agrégat contenant n atomes étant plus efficace que n atomes indépendants

³TiO₂

Le maximum de l'efficacité est mesuré pour des îles d'environ 2 nm de diamètre. A basse température ($T < 300$ K) et à température ambiante, cette activité est nettement supérieure à celle du Pt, couramment utilisé dans les catalyseurs actuels. Cette découverte a un impact environnemental et sanitaire non négligeable, rendant possible transformation du CO (nocif) en CO₂ (inoffensif) même avec un catalyseur froid, ce qui n'est pas le cas avec un catalyseur à base de Pt. Le comportement catalytique de l'or n'est pas entièrement compris et dépend de la taille des particules et du support [22, 23, 5]. Heiz et al. ont montré que Au₈ sur MgO est le plus petit agrégat qui est efficace pour la catalyse [16].

Les réactions de catalyse telle qu'elles existent dans les catalyseurs réels sont très complexes, car elles ont lieu sur des structures mal définies (nombreuses structures et faces cristallographiques du support) et font intervenir plusieurs types de gaz à pression ambiantes ($P = 1 \cdot 10^3$ mbar). Du point de vue de la recherche, il est nécessaire de séparer tous les processus et de procéder sur des systèmes les mieux définis possible. De nombreuses techniques d'investigation requièrent que le système soit sous vide ($P < 1 \cdot 10^{-2}$ mbar), impliquant des quantités de gaz bien plus faibles. Cette différence notable entre un système de modèle, bien caractérisé, et un catalyseur fonctionnant en conditions réelles et connue sous le nom de *pressure gap*. Tous les résultats provenant de la recherche ne peuvent donc pas être généralisés aux "vrais" catalyseurs.

Dans le cas particulier du TiO₂ comme support, la diffusion de l'or sur la surface et le regroupement des petites particules pose un grand problème pour la réalisation de ces catalyseurs. En effet les particules d'or ont tendance à se regrouper et forment des îles trop grandes et inactives. La taille des îles et l'efficacité catalytique dépendent fortement de la manière de déposer l'or sur la surface [4, 24]. Des mesures ont montré que de l'or déposé thermiquement⁴ sur une surface de TiO₂(110) à 300 K se regroupe en îles [25, 22]. La taille des îles croît avec la quantité d'or déposée, correspondant à une diminution de l'activité catalytique. Il est donc difficile d'obtenir un rendement maximal, c'est-à-dire que tous les atomes se trouvent dans des îles ayant chacune une activité maximale.

Le dépôt d'agrégats contenant exactement n atomes pourrait être une façon d'obtenir cet état "idéal" pour deux raisons : premièrement, il se peut que la diffusion des agrégats soit moindre que celle des atomes et créent des îles petites et nombreuses ; deuxièmement, si la diffusion est nulle, les agrégats ne se rencontrent pas sur la surface et chacun constitue une île efficace pour la catalyse.

Les agrégats sont des objets difficiles à étudier : ils sont petits, fragiles et interagissent avec leur environnement. Ils peuvent être analysés soit en "jet"⁵ soit en étant déposés. La méthode

⁴dépôt sous vide d'atomes isolés à énergie thermique

⁵se déplaçant dans une enceinte à vide

en jet permet de les étudier lorsqu'ils sont isolés pendant un temps très court, leur durée de vie étant limitée par leur déplacement. Le dépôt sur une surface ou dans une matrice permet de les conserver pendant des temps plus longs, mais les agrégats sont modifiés par les interactions avec le support.

Il n'existe à ce jour aucune méthode pour déterminer la densité d'états électroniques (DOS⁶) d'un agrégat libre, qui est différente de celle du solide ou de l'atome isolé. Meiwes-Broer et al. ont émis l'hypothèse que l'émission électronique produite par l'impact d'agrégats sur une surface de graphite refléterait la dynamique de l'échange de charge ayant lieu entre l'agrégat libre et la surface juste avant l'impact [26]. Cette dynamique étant liée à la structure électronique (inconnue) de l'agrégat, l'étude de l'émission électronique en serait un outil de détermination.

Cette thèse traite premièrement de la diffusion d'or sur une surface de TiO₂ lorsqu'il est déposé sous forme d'atomes ou d'agrégats, à différentes énergies. Le but est de déterminer si le contrôle de la taille⁷ et de l'énergie d'impact permet de créer des îles d'or stables d'un diamètre de 20-30 Å, dimension efficace pour la catalyse. Deuxièmement, nous traiterons de l'émission électronique induite par impacts d'agrégats d'argent Ag_n⁺ sur des surfaces de Pt et graphite.

Tout au long de ce travail, nous considérons comme "particules" les atomes, agrégats et îles sur des surfaces.

Les agrégats utilisés sont petits, contenant moins de 10 atomes. Les mesures liées à la diffusion de l'or sont faites à l'aide d'un STM⁸, développé durant ce travail de thèse.

Dans le **chapitre 3** nous présentons la technique d'analyse utilisée, soit la microscopie à effet tunnel (STM).

Les différents processus physiques impliqués dans ce travail sont passé en revue au **chapitre 2**, soit les processus d'impact d'agrégats ou d'atomes sur des surfaces⁹, les processus de diffusion, de stabilisation et finalement la catalyse, en particulier l'oxydation du monoxyde de carbone par des particules d'or.

Le **chapitre 4** présente le dispositif expérimental utilisé. Le matériel existant est brièvement exposé et le nouveau STM est décrit en détail.

Le **chapitre 5** traite des dépôts d'atomes (Au₁ et Au₁⁺) sur une surface de TiO₂(110) où l'énergie d'impact est variée de 0.2 eV (énergie thermique) à 2000 eV. Nous verrons que cette énergie a une influence considérable sur la taille et la position des îles d'or obtenues après le dépôt.

⁶Density of States

⁷nombre d'atome constituant les agrégats

⁸Scanning Tunnelling Microscope, ou microscope à balayage à effet tunnel

⁹incluant l'émission d'électrons

Nous présentons ensuite au **chapitre 6** les résultats des dépôts d'agrégats d'or sélectionnés en taille Au_n^+ avec $n = 2 - 9$ sur une surface de $\text{TiO}_2(110)$ en variant l'énergie d'impact de 20 à 4500 eV. Nous verrons à nouveau que l'énergie d'impact joue un grand rôle, ainsi que le fait que l'or soit déposé sous forme d'agrégats et non d'atomes.

Le **chapitre 7** traite de l'émission électronique induite par l'impact d'agrégats d'argent Ag_n^+ sur des surfaces de Pt et graphite (HOPG). Un modèle lié au chauffage du gaz électronique est proposé, en accord avec nos mesures. Les résultats de Meiwes-Broer al. sont comparés aux nôtres et discutés.

Finalement, le **chapitre 8** contient un résumé des résultats et les remarques de conclusions.

Chapitre 2

Phénomènes physiques étudiés

Ce chapitre présente les phénomènes physiques étudiés. Seuls les processus en rapport direct avec ce travail sont présentés en détails. Pour une description plus détaillée, le lecteur est renvoyé à des ouvrages plus complets.

2.1 Processus de dépôt d'agrégats sur une surface

Considérons un agrégat arrivant sur une surface. Le temps de collision est très court, de l'ordre de 1 ps. Cet intervalle de temps est trop restreint pour permettre une dissipation importante de l'énergie par une diffusion de chaleur à travers la surface. Les conditions de température et de pression locales pendant l'impact peuvent donc être extrêmes, entraînant une modification de la surface ou de l'agrégat. C'est seulement ensuite, sur des échelles de temps pouvant aller jusqu'à plusieurs jours, que le système trouve une position d'équilibre par transfert thermique et mouvements "lents" des atomes. L'état du système après l'impact dépend des paramètres suivants :

- La taille de l'agrégat ($2 < n < 10^5$)
- L'énergie cinétique ($10^{-2} \text{ eV} < E_{\text{cin}}^{\text{agr}} < 10^8 \text{ eV}$)
- L'énergie de cohésion par atome de l'agrégat $E_{\text{coh}}^{\text{agr}}$ et de la surface $E_{\text{coh}}^{\text{surf}}$, représentant la "dureté" des matériaux. On définit le rapport

$$R = \frac{E_{\text{coh}}^{\text{agr}}}{E_{\text{coh}}^{\text{surf}}}$$

Si R est grand, l'agrégat pénètre facilement dans la surface (agrégat dur sur surface molle) et si R est faible, l'agrégat se fragmente sans modifier la surface (agrégat fragile sur surface dure).

- L'énergie d'adsorption E_{ads} des atomes constituant l'agrégat sur la surface.
- L'angle d'incidence.

- Le rapport des masses des atomes constituant l'agrégat et de la surface.

La variation de ces paramètres permet d'obtenir des résultats finaux très différents, allant de la déposition douce de l'agrégat à la destruction de l'agrégat et de la surface. Ces différents états sont présentés par la fig. 2.1 et leur dépendance en fonction de R et $E_{\text{cin}}^{\text{agr}}$ par la fig. 2.2. Les applications sont nombreuses et parmi elles on compte la formation de nanostructures, usinage de surface, réactions chimiques, etc. . .

- *Soft landing* (atterrissage doux) : l'agrégat se pose sur la surface en conservant sa structure. Ce cas ne correspond en général pas à un cas réel. En effet l'énergie d'adsorption E_{ads} n'est pas nulle, la surface induit des déformations de l'agrégat. La situation réelle correspond plus à une déformation plastique.
- *Déformation plastique* : la surface reste intacte, l'agrégat est en un seul morceau, mais subit une déformation.
- *Fragmentation* : la surface ne subit pas de défauts, mais l'agrégat se sépare en plusieurs parties.
- *Implantation* : modification de la surface et création de défauts. L'agrégat est attaché au défaut qu'il a créé, il sera moins mobile que dans les cas précédents.
- *Reflection* : la totalité de l'agrégat quitte la surface. Ce processus peut être accompagné d'une modification de l'agrégat ou de la surface.
- *Embedding, melting, alloying, amorphous structure, radiation damage* (incrustation, fusion, formation d'alliage, structure amorphe, dommages de rayonnement) : les atomes de l'agrégat sont implantés sous la surface, la zone de l'impact est désordonnée.
- *Sputtering* (pulvérisation) : des atomes de la surface sont éjectés.

Tous ces processus d'impacts peuvent être accompagnés d'une émission d'électrons, provenant de la surface ou de l'agrégat. Ce sujet est développé et étudié à la sect. 2.7

2.2 Evolution d'agrégats et d'atomes déposés sur une surface

Considérons des agrégats ou des atomes déposés sur une surface mono-cristalline, après l'impact et thermalisation. L'évolution des atomes d'un agrégat est définie par leur température, qui est égale à celle de la surface. Cette évolution peut être décomposée en plusieurs processus, représentés par la fig. 2.3. La probabilité par unité de temps, soit la fréquence ν , qu'un processus ait lieu est définie par la barrière énergétique à franchir E_A et la température

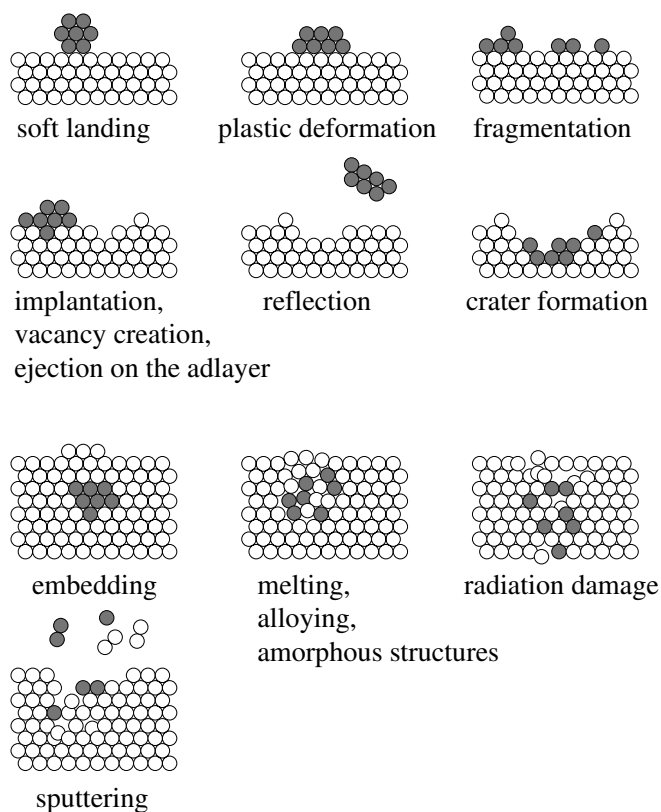


FIG. 2.1: Processus fondamentaux lors du dépôt d'agrégats

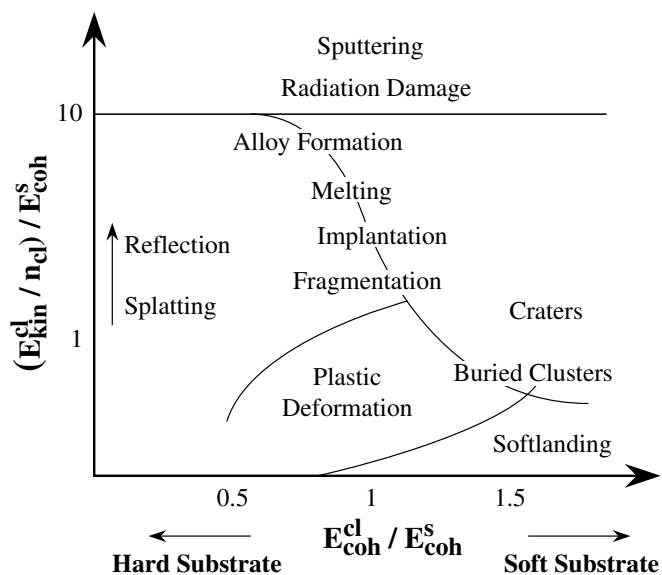


FIG. 2.2: Diagramme des processus fondamentaux lors du dépôt d'agrégats. L'axe x représente la dureté relative de l'agrégat et de la surface (R), l'axe y l'énergie cinétique réduite. D'après [27]

du système T [28] :

$$\nu = \nu_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_A}{k_B T}\right) \quad (2.1)$$

Où k_B est la constante de Boltzmann et ν_0 est la fréquence pour $T \rightarrow \infty$. Cette équation est valable si la surface ne se modifie pas au cours du temps.

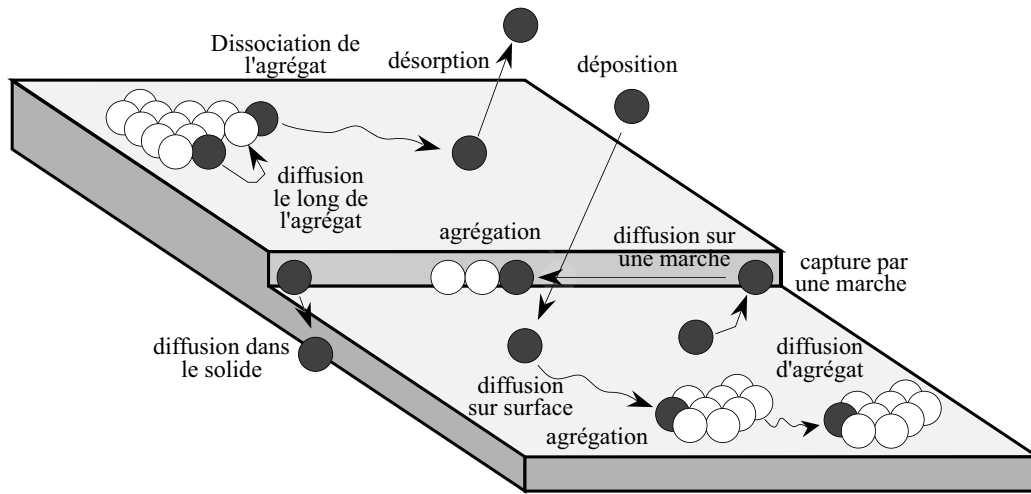


FIG. 2.3: Mouvements d'atomes sur une surface mono-cristalline

2.2.1 Diffusion sur la surface

Les atomes formant la surface sont arrangés périodiquement, créant un potentiel périodique. L'énergie d'adsorption a des minima locaux. Les atomes adsorbés peuvent passer d'un minimum à l'autre avec une fréquence donnée par l'éq. (2.1). Les atomes diffusent alors sur la surface. Il se peut qu'un atome en rencontre un autre, formant un dimère. Ce dimère peut évoluer de trois manières : soit il se dissocie (dissociation d'agrégats), soit il reste fixe, soit il diffuse à son tour (diffusion d'agrégats). Dans les deux derniers cas, le dimère croît en capturant d'autres atomes ou d'autres agrégats. La diffusion d'atomes étant plus grande que celle d'agrégats, ces diffusions donnent lieu à des agrégats plus gros. Le processus de croissance dans le cas où les agrégats ne diffusent pas s'appelle "mûrissement d'Ostwald" (*Ostwald ripening*) : à une température donnée, les petits agrégats se désagrègent plus rapidement que les gros et disparaissent, leurs atomes se retrouvant capturés par les grandes îles, et seules les grandes îles subsistent.

La surface réelle d'un mono-cristal est composée de plans atomiques superposés. La limite d'un plan constitue une marche atomique (*step*). Les atomes constituant une marche ont moins de voisins que les atomes du plan. L'adsorption d'un atome supplémentaire est énergétiquement favorisée sur les marches par rapport au plan atomique ($E_{surf}^{ads} < E_{step}^{ads}$). Si $E_{surf}^{ads} \ll E_{step}^{ads}$ et si les atomes ont suffisamment d'énergie pour diffuser sur la surface, ces derniers se déplacent et sont capturés par les marches. Ce cas correspond par exemple à du cuivre déposé sur du TiO_2 [29].

Les défauts de la surface (lacunes, désordres, atomes supplémentaires, etc. . .) sont également des points où l'énergie d'adsorption est plus élevée que sur la surface parfaite et sont aussi des lieux de mûrissement ou stabilisation d'agrégats. Ils peuvent être utilisés comme "points d'ancrage". Il est possible de maîtriser la densité et la taille des agrégats en contrôlant ces défauts, qui sont créés artificiellement avant le dépôt d'atomes [30], soit directement par l'impact des agrégats [14].

2.2.2 Autres processus

Les processus suivants sont aussi activés thermiquement, mais ont cependant moins d'importance dans notre étude.

- Désorption : l'atome quitte la surface.
- Diffusion d'atomes dans le solide.
- Diffusion d'un atome le long d'un agrégat.

2.3 Structure d'équilibre des îles

Les processus présentés à la section précédente déterminent l'état du système à une température T fixe. L'état après le dépôt est défini par T , le flux d'atomes, leur densité et l'énergie d'activation des processus. En général il ne sera pas l'état minimisant le plus l'énergie libre totale du système (équilibre stable). L'état le plus stable est obtenu en chauffant suffisamment le système pour activer tous les processus et en le refroidissant. La forme et la taille des îles sont alors indépendantes de l'historique du dépôt et de la cinétique, mais dépendent uniquement des énergies libres (tensions de surface) du substrat γ_{surf} et du matériau déposé γ_0 et l'énergie d'interface γ_{inter} . On distingue trois types de croissance illustrés à la fig. 2.4 [31] :

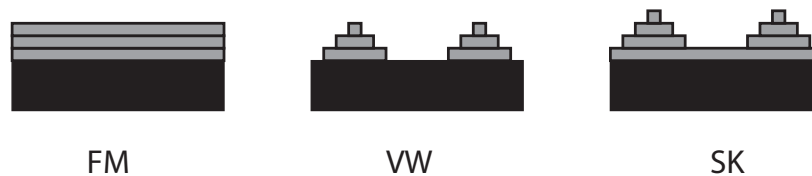


FIG. 2.4: Formes d'équilibre thermodynamique des îles formées par des atomes déposés sur une surface : Frank-van der Merwe (FM), Volmer-Weber (VW) et Stransky-Krastanov (SK).

Frank-van der Merwe (FM) ($\gamma_{\text{surf}} \geq \gamma_0 + \gamma_{\text{inter}}$) : Le matériau déposé est étalé sur la surface. La croissance est bi-dimensionnelle, couche par couche. C'est le cas en général d'un métal sur un métal dont les paramètres de mailles sont proches, par exemple Ag sur Pt [12].

Volmer-Weber (VW) ($\gamma_{\text{surf}} < \gamma_0 + \gamma_{\text{inter}}$) : la structure est tridimensionnelle, les agrégats ont la forme de gouttelettes. C'est le cas en général pour un métal sur un oxyde, comme du cuivre ou de l'or¹ sur TiO₂ [29, 33].

Stransky-Krastanov (SK) : la croissance est bi-dimensionnelle pour les premières couches (FM) et tri-dimensionnelle pour les suivantes (VW). Cette transition est due à une relaxation de la tension due à l'écart des paramètres de mailles des deux matériaux.

2.4 Diffusion et structure d'or déposé sur TiO₂ (110)-(1×1)

Diffusion

Le comportement d'atomes d'or sur la surface (110) du TiO₂ est traité en détails aux chap. 5 et 6. La surface (110) est décrite à la sect. 5.2.

Le groupe de R. G. Egdell a réalisé une étude de la mobilité d'atomes d'or déposés thermiquement sur une surface de TiO₂(110) [25]. Ils ont observé que la taille des îles augmente avec la température. La diffusion d'îles entières à 750 K, principalement dans la direction [001] a été observée, mais selon eux la croissance est tout de même due principalement au mûrissement d'Ostwald. A partir de 870 K, l'or s'évapore et quitte la surface.

Cette diffusion d'agrégats pourrait être expliquée par la structure de la surface. En effet, elle est composée de rangées parallèles d'atomes de Ti et de O (sect. 5.2). Si le cristal n'est pas parfaitement stœchiométrique², ce qui est généralement le cas, certains de ces atomes d'oxygène manquent, créant des lacunes de O. La mobilité des lacunes et des atomes de Ti n'est pas nulle (sect. 2.6.4). On ne peut donc pas considérer la surface comme invariable au cours du temps, comme présenté sous à la sect. 2.2.1.

Selon le groupe de F. Besenbacher [34], la diffusion d'atomes d'or déposés thermiquement³ sur la surface est liée à des diffusions de lacunes (pour T compris entre 150 et 300 K). Ce groupe a mesuré par STM une diminution de la densité des lacunes en fonction de la quantité d'or déposé. Une lacune stabiliserait 3 à 5 atomes d'or. Les îles d'or seraient donc stabilisées grâce à ces lacunes. Si l'île devient trop grosse pour le nombre de lacunes "piégées", l'île diffuserait sur la surface jusqu'à récupérer suffisamment d'autres lacunes.

Des calculs (DFT) montrent qu'une mono-couche (ML) d'or est très peu liée à la surface parfaite [35], par contre l'or se lie aux lacunes d'oxygène (1.6 eV par lacune [36]). Ceci montre que les grandes particules d'or ne peuvent se stabiliser que sur des lacunes (qui peuvent

¹pour autant que le diamètre de la particule $D > 4$ nm [32]

²le solide contient exactement 2 fois plus d'atomes de O que de Ti

³dépôt d'atomes ayant une énergie cinétique inférieure à 200 meV

être mobiles par différents processus [37, 38]) et sur les marches, qui peuvent être considérées comme des ensembles de lacunes. A 300 K, on observe que des atomes d'or déposés thermiquement se regroupent majoritairement sur les marches [25, 34, 39, 40].

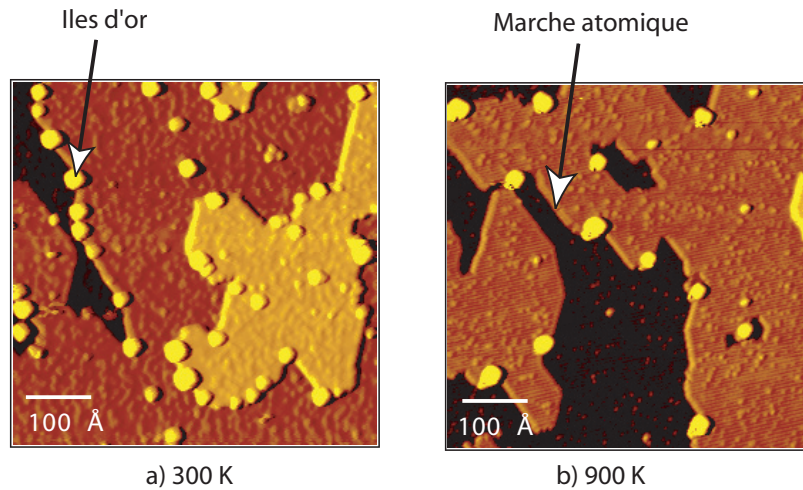


FIG. 2.5: Image STM d'une surface de TiO_2 après dépôt d'or thermique. a) Avant chauffage. b) Après chauffage à 800 K. Les deux images sont acquises à température ambiante, $U = 1.2$ V, $I = 0.1$ nA

La fig. 2.5 montre deux images STM d'une surface de TiO_2 après une déposition d'or thermique. La surface a été chauffée à 900 K entre les deux images. On constate une augmentation de la taille des îles et une diminution de la densité, montrant que la mobilité est élevée. Cette mobilité pose un sérieux problème pour la fabrication et l'utilisation de catalyseurs à base de petites particules d'or ($d < 4$ nm) sur une surface de TiO_2 (sect. 2.5.3). La fabrication industrielle nécessite un chauffage à au moins 550 K [4] et lors du fonctionnement, les gaz entrant dans le catalyseur sont souvent chauds. A titre indicatif, la température d'un catalyseur actuel de voiture est d'environ 600 K. Dans notre cas, ces températures élevées conduisent à une diffusion de l'or sur les marches, formant des particules inactives pour la catalyse, car trop grosses. La densité des îles ne peut donc pas être arbitrairement élevée et la taille des îles limitée.

Une solution pour stabiliser ces îles est la déposition d'agrégats d'or énergétiques sur la surface. L'impact peut stabiliser les agrégats et les empêcher de migrer et de se regrouper, même à une température élevée (chap. 6). Cette procédure, peut-être inapplicable d'un point de vue industriel, devrait toutefois permettre de mieux comprendre les processus de diffusion et de catalyses liés à de petites particules d'or (sect. 2.5).

Forme des îles

Le TiO_2 est un oxyde, la forme d'îles composées d'atomes de métal déposé devrait être du type VW (sect. 2.3). La valeur de γ_{TiO_2} est inférieure au γ_0 des métaux⁴ [41, 42]. Il faut néanmoins tenir compte du pouvoir oxydant du TiO_2 . En effet, pour des métaux facilement oxydables (Hf par exemple), la structure est bi-dimensionnelle [43]. Le TiO_2 est réduit, tandis que les premières couches de métal sont oxydées. Plus le pouvoir réducteur du métal diminue, plus la croissance est tri-dimensionnelle (VW) [43]. Si le métal déposé est de l'or (qui est considéré comme inoxydable [20]), la structure est tri-dimensionnelle, du moins pour des particules dont la taille est supérieure à 25 Å [22, 25, 33].

2.5 Catalyse

Bien que ce travail ne comporte pas de mesures de catalyse, il porte sur la stabilisation d'îles d'or sur du TiO_2 dans le but d'améliorer et comprendre les mécanismes de la catalyse du monoxyde de carbone. Cette section présente brièvement les principes et le cas particulier de l'or dispersé sur du TiO_2 .

2.5.1 Les principes

Une énergie d'activation E_A est associée à une réaction chimique. Même si cette dernière est exothermique, il faut fournir une énergie E_A , nécessaire à casser et rapprocher les molécules des réactifs, pour démarrer la réaction. Si certains matériaux sont en contact avec les réactifs, E_A peut être fortement réduit (voir fig. 2.6). C'est le cas par exemple si des réactifs gazeux sont adsorbés sur une surface spécifique. On parle alors de matériaux catalytiques ou catalyseurs et certains métaux⁵ en sont.

Dans le cas où les réactifs sont gazeux et le catalyseur solide (catalyse hétérogène⁶), la réaction se décompose en quatre étapes :

1. Les composés chimiques sont adsorbés et éventuellement dissociés par la surface.
2. Les molécules diffusent sur la surface.
3. La réaction se produit.
4. Les produits de la réaction quittent la surface.

⁴ $\gamma_{\text{TiO}_2} = 0.35 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$ [41], $\gamma_{\text{Au}} = 1.5 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$ [42]

⁵métaux catalytiques : Fe, Co, Ni, Cu, Rh, Pd, Ag, Pt, Ru, Ir, Os (mais l'oxyde est toxique) et Au (considéré comme très peu actif) [24]

⁶les réactifs et le catalyseur ne sont pas dans la même phase

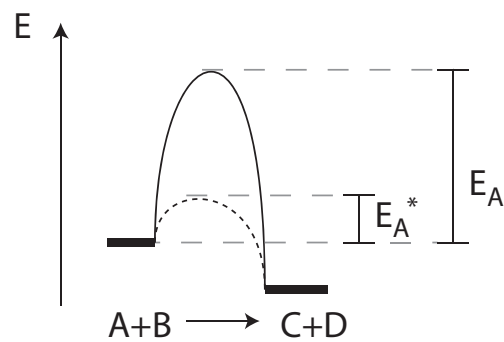
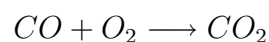


FIG. 2.6: Barrière d'activation d'une réaction chimique. L'énergie d'activation est E_A sans catalyseur et E_A^* en présence d'un catalyseur

L'efficacité du catalyseur ne dépend que de la surface de contact, pas du volume. Il y a donc tout intérêt à maximiser la surface par rapport au volume. C'est pourquoi beaucoup de catalyseurs sont formés de petites particules métalliques sur un oxyde. Le métal forme des structures tridimensionnelles maximisant la surface de réaction. De plus, le support est très poreux, ce qui permet d'obtenir une surface de réactions de l'ordre de $1 \cdot 10^4 \text{ m}^2$ dans un catalyseur actuel de voiture.

2.5.2 Catalyse du monoxyde de carbone

Une combustion réelle de matière organique, comme dans un moteur à essence de voiture ou un brûleur, est toujours incomplète et dégage dans l'atmosphère, entre autres, du monoxyde de carbone (CO) dangereux pour l'environnement et la santé humaine. Il est donc judicieux d'utiliser un catalyseur pour terminer la réaction



et produire du CO_2 inoffensif pour la santé. Les catalyseurs actuels de voitures contiennent du Pt, Rh et Ir. L'oxydation du CO se fait sur le Pt, mais c'est un matériau cher et la catalyse est peu efficace à température ambiante [4], ce qui rend ce type de catalyseur inefficace pendant le chauffage du système, qui prend plusieurs minutes.

2.5.3 Effet catalytique de l'or

En 1989 le groupe de M. Haruta a montré que l'or, sous certaines conditions, est actif pour la catalyse du CO [4, 44, 45]. Pourtant l'or n'est que très faiblement réactif [20, 21] et était considéré jusqu'alors comme inutilisable pour des réactions de catalyse. L'activité catalytique

de l'or est même supérieure à celles des catalyseurs usuels (Pt), surtout à basse température⁷.

Cette découverte a suscité un grand nombre de recherches pour expliquer et exploiter cet effet. Cependant, aucune théorie n'explique encore entièrement ce phénomène et peu de catalyseurs industriels ont été réalisés. Les difficultés de fabrication sont liées au fait que seules les petites particules d'or sont actives, et ces dernières sont peu stables. Elles ne supportent pas un traitement réel, c'est-à-dire un contact avec plusieurs gaz, une température variable, etc. . .

L'effet catalytique de l'or n'a lieu que si les particules ont un diamètre d inférieur à 4 nm. Une étude récente du groupe de W. Goodman semble plutôt montrer que le paramètre important n'est pas le diamètre, mais la hauteur de la particule [23]. Plusieurs hypothèses ont été et sont avancées pour tenter d'expliquer cette activité.

Effet de l'interface : la réaction aurait lieu à l'interface de la particule et du TiO₂ [24].

Effet de surface et de bord : les particules étant petites, une quantité non négligeable d'atomes se trouvent sur la surface et les arêtes de la particule. Ces atomes sont moins coordonnés que dans le solide et peuvent avoir des interactions avec le CO et le O₂ [46,47].

Structure électronique des îles d'or : les particules impliquées dans la catalyse sont petites.

La structure électronique n'est certainement pas identique à celle du solide. Le groupe de W. Goodman a lié (pour Au sur TiO₂) l'activité des particules à leur état semi-conducteur, qui correspondrait à une structure bi-dimensionnelle [22, 23, 48].

Effet de charge : le groupe de U. Heiz a supposé que dans le cas d'Or déposé sur du MgO (la catalyse est observée sur ce système), un échange de charges a lieu rendant la particule négative [16, 5]. Cette hypothèse semble vérifiée dans le cas d'or déposé sur du TiO₂ [40]. De plus, le groupe de L. Wöste a montré que les anions Au₂⁻ et Au₃⁻ libres sont actifs pour la catalyse du CO [49, 50].

Pour sa part, le groupe de J. Guzman a montré que de l'or déposé sur une poudre de MgO est réactif et l'or est partiellement oxydé, c'est-à-dire que l'île est chargée positivement [51].

Toutes ces études montrent que l'activité catalytique $A(n)$ est nulle ou très faible pour de grandes particules et $A(n)$ croît avec une diminution de la taille⁸ n des particules. Deux questions sont posées. Est-ce que cette augmentation est continue jusqu'à $n = 1$ (l'atome) ? Et si ce n'est pas le cas, les plus petites particules sont-elles actives, ou existe-t-il une taille minimale ?

La réponse à la première question est négative, du moins dans le cas d'or évaporé sur du TiO₂. Un maximum de $A(n)$, représenté par la fig. 2.7, est observé pour des particules

⁷ $T = 200 - 300$ K

⁸ n : nombre d'atomes constituant la particule

d'environ 3 nm de diamètre⁹ [22]. La réponse à la deuxième question est également négative, du moins pour de l'or déposé sur du MgO sous forme d'agrégats [16]. La taille minimum est dans ce cas $n = 8$.

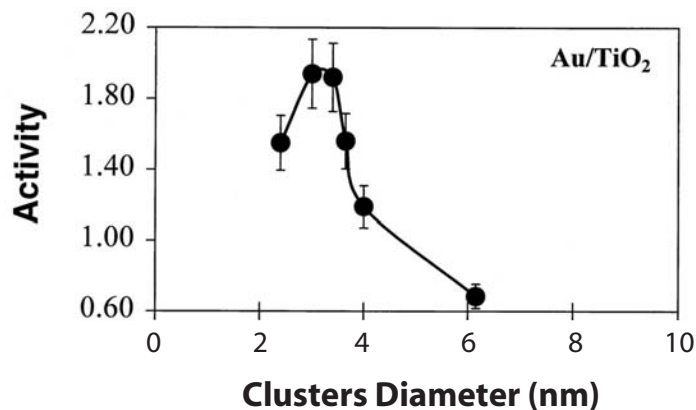


FIG. 2.7: Activité catalytique pour l'oxydation du CO sur une surface de $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$ après dépôt d'or thermique à 350 K en fonction du diamètre moyen des îles d'or. Le mélange CO : O_2 est 1 : 5 à une pression totale de 40 Torr. L'activité est exprimée comme (molécules produites) \times (nombre d'atomes d'or)⁻¹ \times s⁻¹. D'après [22].

Pour sa part, le groupe de S. L. Anderson a déposé des agrégats Au_n de taille définie ($n = 1, 2, 3, 4, 7$) sur du TiO_2 , puis mesuré l'activité $A(n)$ de l'échantillon [52]. Ils ont observé une forte augmentation de $A(n)$ entre $n \leq 5$ et $n = 7$. Malheureusement, ces mesures ne contiennent aucune information concernant la taille des îles sur la surface. Il semble, d'après nos mesures (chap. 6), que les agrégats déposés migrent et se regroupent en îles contenant plusieurs centaines d'atomes.

2.6 Dioxyde de titane : TiO_2

Le TiO_2 est l'un des oxydes les plus étudiés et utilisés dans beaucoup de domaines. Le lecteur est renvoyé à la revue de U. Diebold [43] pour une description détaillée de ce matériau. Cette section résume ses principales spécificités et utilisations.

2.6.1 Applications générales

Grâce à ses nombreuses propriétés particulières, le TiO_2 est utilisé dans beaucoup de domaines. Il sert de support pour la catalyse dans certains systèmes [53]. Il a la particularité d'adsorber l'eau et de la dissocier. Lorsque le système est éclairé par une lumière ultra-violette,

⁹ces particules contiennent quelques dizaines ou centaines d'atomes

la dissociation augmente, ce qui améliore le mouillage et l'eau s'étale sur la surface [54]. Cet étalement rend une vitre (pare-brise, miroir) transparente même lorsqu'elle est recouverte d'eau. La photo-dissociation de l'eau donne lieu à des réactions de décomposition de molécules organiques utiles pour la purification de l'eau ou le nettoyage d'objets [55, 56]. Le TiO_2 est également à la base des cellules solaires *Grätzel* [57]. Son grand indice de réfraction le rend utile en optique, que ce soit pour des domaines de pointes (lentilles, miroirs), ou des produits plus courants (peintures, lotions solaires, ...).

Ses propriétés électriques sont particulières : dans son état stœchiométrique, le TiO_2 est un isolant. Mais quelques atomes de O manquants modifient drastiquement sa conduction, ce qui permet de l'utiliser comme senseur de gaz [58]. Cette modification de conduction est très utile pour la recherche sur ce matériau, car toutes les méthodes standards d'analyse du solide ou des surfaces impliquant des mouvements de charges sont applicables et en particulier l'imagerie STM.

2.6.2 Intérêt d'étude

Des mono-cristaux de TiO_2 sont faciles à produire et peuvent être aisément rendus suffisamment conducteurs pour des mesures. La conductivité électrique est liée à la réduction du cristal obtenue par chauffage de l'échantillon à environ 900 K sous vide. C'est donc un oxyde facile à produire et à étudier, ce qui en fait un oxyde modèle.

2.6.3 Structures

Le TiO_2 a trois structures cristallographiques principales :

Brookite : structure romboédrique, il n'y a pas d'application ni de recherche particulière

Anatase : structure tétragonale, présente dans les poudres commerciales de TiO_2 . Peu d'études y ont encore été consacrées, car un mono-cristal est assez difficile à obtenir. Cette structure est par ailleurs moins stable que le rutile et se transforme donc plus facilement.

Rutile : structure tétragonale ($a = b = 4.584 \text{ \AA}$, $c = 2.953 \text{ \AA}$), également présente dans les poudres de TiO_2 est plus stable que l'anatase. Les mono-cristaux sont facilement synthétisables, ce qui en fait la structure la plus étudiée. La surface (110) est la plus stable et la plus étudiée. Elle est décrite en détail dans la sect. 5.2.

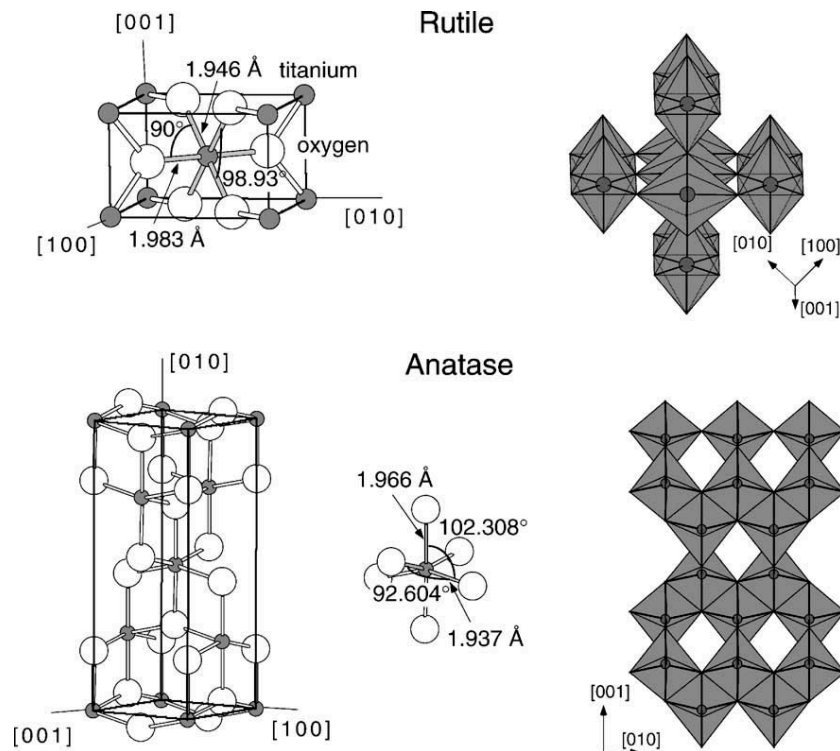


FIG. 2.8: Structure de l'anatase et du rutile. Les deux structures sont tétragonales. D'après [43].

2.6.4 Défauts et mobilité des atomes

Les types de défauts présents dans le cristal sont nombreux, mais beaucoup ont la même origine : une déficience en oxygène par rapport au cristal stœchiométrique. Une augmentation de cette déficience et donc une réduction de l'oxyde, est obtenue par chauffage du solide sous vide. Le manque d'oxygène provoque un accroissement de la conductibilité et rend le cristal opaque [59]. Les défauts se déplacent dans le solide de deux manières :

- Diffusion d'atomes de O : une lacune peut être occupée par un atome de O voisin, créant une nouvelle lacune et ainsi de suite. C'est en fait une migration de lacunes.
- Diffusion d'atomes de Ti : ils se déplacent comme atomes interstitiels, particulièrement dans la direction [001] du rutile [60]. L'oxydation d'une surface réduite semble être plus liée à la diffusion de Ti qu'aux lacunes de O [61,62]

2.7 Emission électronique induite par impact de particules

L'émission d'électrons d'une surface est un phénomène courant lors d'impacts de particules sur des surfaces. Ce phénomène est étudié depuis de nombreuses années [63] et le lecteur trouvera un bon résumé dans [64]. L'émission électronique est également utilisée d'un point de vue technique, notamment dans les détecteurs de particules.

On distingue deux types d'émissions : premièrement l'émission cinétique (*Kinetic Emission*, KE) qui varie avec la vitesse v_0 de la particule. L'émission est nulle si $v_0 = 0$. Deuxièmement, l'émission potentielle (*Potential Emission*, PE), qui est non nulle même si $v_0 = 0$. L'énergie libérée provient de l'échange de charges entre la surface et la particule ou la relaxation de cette dernière dans un état de plus faible énergie.

La théorie de l'émission cinétique "standard" (sect. 2.7.2) est bien développée et cohérente avec l'expérience, si les vitesses d'impact sont suffisamment élevées ($v_0 > 1 \cdot 10^5 \frac{m}{s}$). Mais elle ne prévoit pas d'émission en dessous d'une vitesse de seuil v_{th} . Pourtant, une émission cinétique est observée, souvent appelée *sub-threshold kinetic emission*, pour laquelle il n'existe aucune théorie entièrement convaincante, par exemple pour des ions Au^+ , C^+ , N^+ , O^+ , Ne^+ , Xe^+ , et Au^+ sur de l'or [65, 66, 67].

L'émission d'un électron hors du solide est le résultat de trois étapes : premièrement des électrons sont excités dans le solide par le passage de la particule ; deuxièmement, les électrons excités diffusent (des excitations d'autres électrons peuvent avoir lieu par interaction $e^- - e^-$) ; finalement, la condition nécessaire (mais pas suffisante¹⁰) pour qu'un électron atteignant la surface puisse sortir du solide est que son énergie soit suffisante :

$$E > E_F + W_\Phi \quad (2.2)$$

où E_F est l'énergie de Fermi et W_Φ est le travail de sortie. Ces électrons ont une énergie de 5-35 eV et un libre parcours moyen λ (dans le solide) de l'ordre de 1 nm. Ce qui signifie qu'ils ne proviennent que de la surface, considérée ici comme les premières mono-couches atomiques. C'est donc l'interaction entre la surface et la particule incidente qui domine l'émission électronique et non les phénomènes d'excitation et de transport à l'intérieur du solide. Les modèles proposés dans la suite se limitent par conséquent à expliquer l'excitation d'un électron au-dessus du niveau de vide. Une fois celui-ci excité, on considère qu'il a une probabilité $p = cte$ de sortir du solide. Ces considérations permettent de déterminer les conditions pour lesquelles l'émission électronique est impossible.

2.7.1 Structure électronique du solide

Tout solide est constitué d'atomes et d'électrons. Ces derniers ne peuvent pas avoir une énergie arbitraire. Les électrons les plus proches des noyaux ont des niveaux discrets d'énergie très proches des niveaux de l'atome isolé (appelés niveaux de coeur). Par contre les électrons de valences¹¹ appartiennent à des bandes d'énergies. Ces dernières sont séparées par des bandes d'énergie interdites (voir fig 2.9), où aucun électron ne peut exister dans un état

¹⁰la quantité de mouvement de l'électron dans la direction perpendiculaire à la surface doit aussi être suffisante

¹¹électrons qui n'appartiennent pas à une couche complète de l'atome isolé

stationnaire. Si le solide est dans son état fondamental¹², les électrons occupent tous les états d'énergies inférieures à l'énergie de Fermi E_F dans le cas d'un métal et l'énergie de valence E_{Val} pour un isolant. Un électron hors du métal a au minimum l'énergie de vide E_V . Le travail de sortie W_Φ est défini comme l'énergie minimum à fournir au système pour qu'un électron sorte du solide, soit $W_\Phi = E_V - E_F$ pour un conducteur et $W_\Phi = E_V - E_{Val}$ pour un isolant.

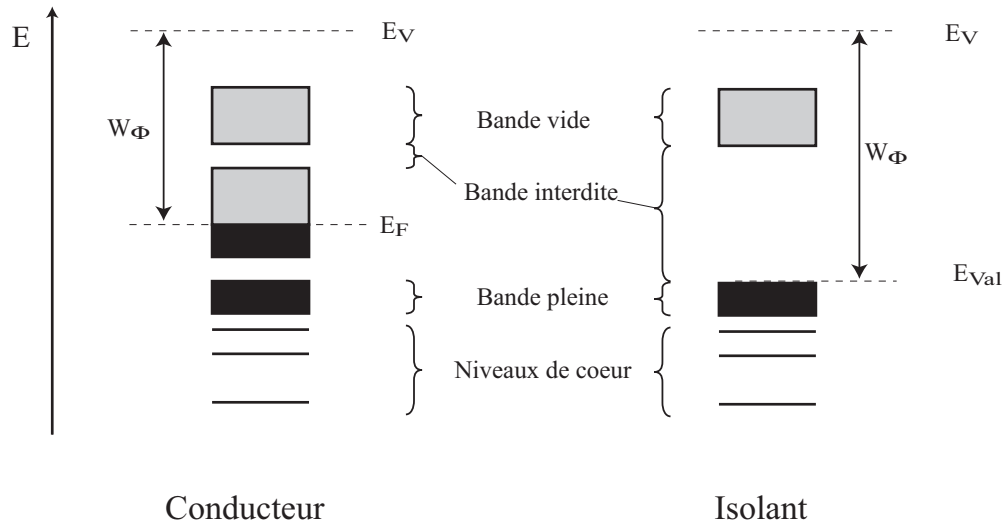


FIG. 2.9: Structure de bande d'un solide pour un conducteur et un isolant. E_F est l'énergie de Fermi, E_{Val} l'énergie de valence et E_V l'énergie du niveau de vide.

2.7.2 Emission cinétique (KE)

Lorsqu'une particule arrive dans une surface à une vitesse v_0 non nulle, cette dernière est freinée et son énergie cinétique répartie dans différents processus (sect. 2.1), dont une excitation du système électronique, accompagnée éventuellement d'électrons sortant du solide. L'émission d'électrons a un seuil minimal qui est défini par la conservation d'énergie :

$$E_{Cin} > W_\Phi \quad (2.3)$$

Il existe plusieurs théories pour expliquer la transmission d'énergie de la particule aux électrons émis. Nous nous limiterons à la description des théories s'appliquant à des vitesses d'impact inférieures à $10^6 \frac{m}{s}$.

¹²état minimisant le plus l'énergie

Modèle classique

Ce modèle propose que les électrons émis ont une masse m_e ponctuelle et sont des électrons libres du solide ayant subi une collision élastique avec la particule incidente. Les électrons qui nécessitent le moins d'énergie pour sortir sont ceux du niveau de Fermi auxquels on associe une vitesse "classique"

$$v_F = \sqrt{\frac{2E_F}{m_e}}$$

En appliquant la conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement, on obtient la vitesse minimale de la particule pour qu'il y ait émission :

$$v_{\text{th cl}} = \frac{v_F}{2} \left(\sqrt{1 + \frac{W_\Phi}{E_F}} - 1 \right) \quad (2.4)$$

Pour les métaux, cette vitesse est de l'ordre de $0.4 - 4 \cdot 10^5 \frac{\text{m}}{\text{s}}$. Si la particule est composée d'atomes, le rapport de masse entre la particule et l'électron est très grand et le transfert d'énergie très faible. Cette vitesse de seuil est donc bien plus élevée que celle proposée par le simple conservation d'énergie (éq. 2.3). Ce modèle s'applique bien à des protons frappant différentes surfaces de métal [68]. Cependant, d'autres expériences plus récentes ont montré une émission pour des énergies d'impact inférieures à $v_{\text{th cl}}$, notamment pour des ions Au^+ , C^+ , N^+ , O^+ , Ne^+ , Xe^+ et Au^+ sur de l'or [65, 66, 67]. Clairement, le modèle classique n'explique pas ce comportement.

Modèle de promotion

Un autre modèle a été proposé pour expliquer ces émissions à faibles vitesses [69, 70]. Il tient compte de la formation de quasi-molécules formées par la particule incidente et des atomes de la surface. Supposons que la surface soit constituée d'atomes B et la particule incidente d'atomes A . Lorsque A s'approche de B , les niveaux atomiques des atomes se combinent et sont modifiés. On peut représenter ces niveaux comme fonction de la distance R en supposant le système adiabatique¹³. Cette hypothèse est vérifiée si la vitesse de A n'est pas trop élevée. Mais si ce n'est pas le cas, les niveaux électroniques peuvent subir des modifications plus importantes et atteindre le niveau de vide. Un électron peut alors être promu au-dessus du niveau de vide, directement ou par désexcitations successives. Le cas d'un atome de Au et de Xe est illustré par la fig. 2.10. Un état électronique occupé ($\text{Au}5d$) est promu au-dessus du niveau de vide et l'électron acquiert suffisamment d'énergie pour quitter le système (état $7g\sigma$). Cet état est défini par les règles de Barat-Lichten [71].

¹³La vitesse des électrons est suffisamment élevée par rapport à la vitesse de la particule pour que l'on puisse séparer le mouvement électronique du mouvement de l'atome.

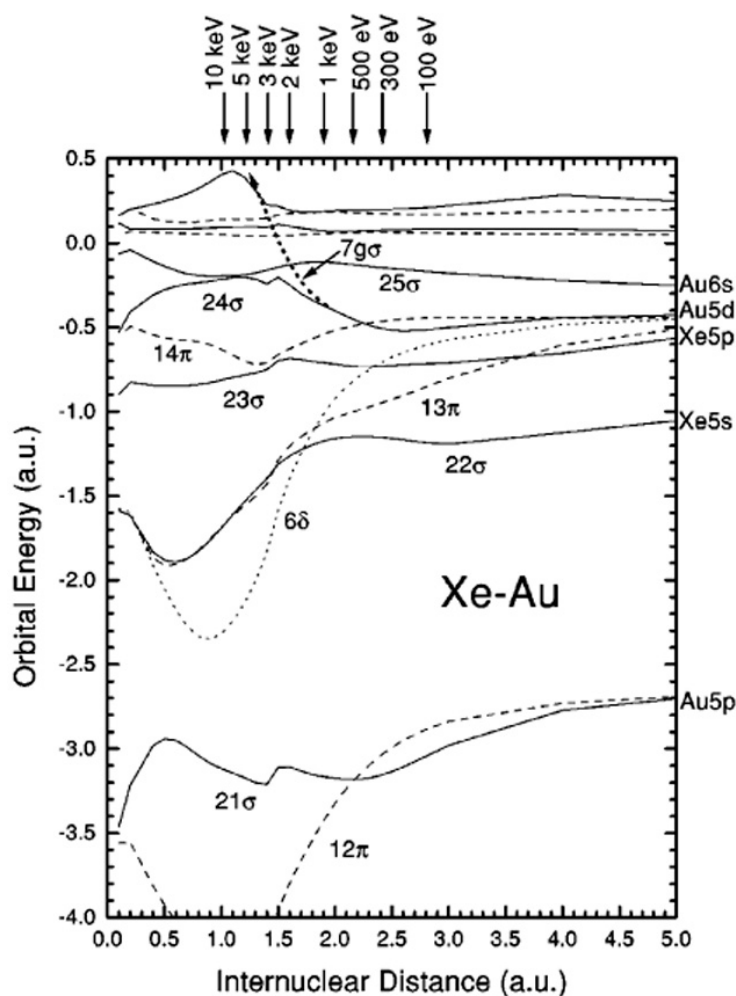


FIG. 2.10: Diagramme de corrélation d'orbitales moléculaires adiabatiques pour le système Xe-Au, d'après [67]. L'axe x représente la distance inter-atomique et les flèches du haut représentent la distance minimale pour différentes énergies d'impact. Les lignes pleines correspondent aux niveaux σ , les traitillés aux niveaux π , les pointillés aux niveaux δ et le traitillé épais avec une flèche indique la promotion diabatique $7g\sigma$ au-dessus du niveau de vide.

D'après ce modèle, l'émission électronique peut avoir lieu si les atomes se rapprochent suffisamment l'un de l'autre. La distance minimale est définie par l'énergie d'impact, qui dépend fortement des atomes impliqués. Un électron ne peut être émis que si la vitesse de la particule est supérieure à une vitesse de seuil $v_{th\,prom}$. Mais cette vitesse est difficilement estimable, étant donné qu'il faut connaître l'évolution diabatique exacte des niveaux énergétiques lors du choc. Néanmoins, dans beaucoup de cas, ce seuil est inférieur à celui du modèle classique (éq. 2.4), mais reste trop élevé pour expliquer l'émission à partir de certains systèmes pour des impacts à plus faible vitesse. [67, 72].

Modèle "*many-electrons surface assisted*"

Un troisième modèle a été développé pour expliquer ces émissions à faibles vitesses. Le lecteur est renvoyé à l'article de J. Lörinčík [67] pour les détails des calculs et hypothèses. Dans ce modèle, la particule cède une partie de son énergie à des électrons semi-localisés dans la surface. Le passage de la particule est représenté par un potentiel perturbatif d'un gaz d'électrons libres. Si le temps de cette perturbation est suffisamment long par rapport au temps de relaxation du système électronique (0.1 fs), l'énergie est redistribuée dans le système, donnant à certains électrons une énergie supérieure au niveau de vide. La semi-localisation des électrons est expliquée par la surface (brisure de symétrie), le caractère d de la couche de valence et une interaction avec les électrons de coeur.

Le rendement d'émission électronique $\gamma(v)$ en fonction de la vitesse d'impact v est une fonction croissante telle que

$$\gamma(v = 0) = 0 \quad \text{et} \quad \gamma(v > 0) > 0 \quad (2.5)$$

Ce modèle prévoit donc une émission électronique même pour des vitesses proches de 0 et ne contient pas de seuil, à l'opposé des théories précédentes.

Malheureusement, le développement du modèle est lacunaire et certaines étapes ne nous semblent pas justifiées.

Modèle de Parilis-Kishinevskii

Un autre modèle a été proposé par Parilis et Kishinevskii [73], combinant l'excitation d'un électron de coeur et une émission Auger (sect. 2.7.3). Le processus d'émission est illustré par la fig. 2.11 : la particule incidente provoque l'excitation d'un électron de coeur dans la bande de conduction. Le trou créé est ensuite réoccupé par un électron de la bande de conduction. L'énergie de cette transition est cédée à un troisième électron de cette même bande qui est promu au-dessus du niveau de vide et peut sortir du solide (processus Auger).

La première étape est l'excitation d'un électron de coeur dans la bande de conduction. La section efficace est donnée par :

$$\sigma(v) = \frac{1.39 \cdot a_0 \cdot \hbar}{J} \cdot \left(\frac{Z_1 + Z_2}{\sqrt{Z_1} + \sqrt{Z_2}} \right)^2 \cdot S(v) \quad (2.6)$$

Où a_0 est le rayon de Bohr, J est le potentiel de ionisation moyen des couches extérieures des atomes, Z_1 , Z_2 sont les numéros atomiques du projectile et de la cible et $S(v)$ est une fonction de la vitesse d'impact, qui peut être approximée par :

$$S(v) \propto v \cdot \arctan B \cdot (v - v_{\text{th}}) \quad (2.7)$$

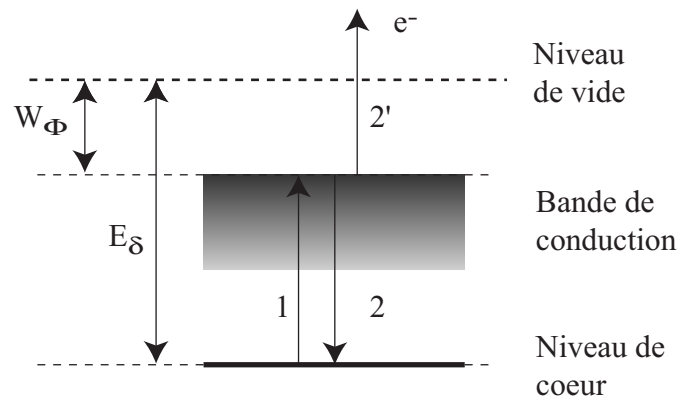


FIG. 2.11: Schéma d'émission d'un électron selon Parilis et Kishinevskii. 1) Un électron d'un niveau de coeur de la cible est excité dans la bande de conduction, 2) Un autre électron de la bande de conduction se recombine avec le trou et cède son énergie à un troisième électron, susceptible d'atteindre le niveau de vide.

Où v_{th} et B des constantes. v_{th} est la vitesse limite pour qu'une excitation ait lieu.

La deuxième étape est une transition Auger suffisamment énergétique pour éjecter un électron, qui n'est possible que si $E_\delta > 2W_\Phi$. La probabilité d'émission est $\omega(E_\delta)$. Finalement, le nombre d'électrons émis par particule γ est :

$$\gamma = N \cdot \sigma^*(v) \cdot \lambda \cdot \omega \quad (2.8)$$

Où N est la densité d'atome dans le solide, $\sigma^*(v)$ est la probabilité d'excitation $\sigma(v)$ en tenant compte du freinage de la particule, λ le libre parcours moyen des électrons, et ω est la probabilité qu'un processus Auger émettant un électron ait lieu.

L'émission $\gamma(v)$ est fortement liée à la section efficace d'excitation éq.(2.6) qui a un seuil v_{th} dépendant des matériaux. Ce seuil est d'environ $6 \cdot 10^4 \frac{m}{s}$, plus faible que le seuil classique donné par l'éq. (2.4). Le comportement de $\gamma(v)$ est quadratique si v est proche de v_{th} et linéaire pour des vitesses plus élevées.

Ce modèle est en accord avec l'émission électronique observée lors de collision Ar^+ et Kr^+ avec du Mo et W [73].

2.7.3 Emission potentielle (PE)

L'émission potentielle se distingue de l'émission cinétique du fait qu'elle est indépendante de la vitesse d'impact de la particule. Il s'agit donc de la contribution majeure pour de faibles vitesses. L'énergie fournie aux électrons émis provient de désexcitations des systèmes électroniques. Hagstrum a développé une théorie expliquant cette émission [74, 75, 76]. L'idée de base est que lorsque la particule est suffisamment proche de la surface (de l'ordre du nm), une

neutralisation ou une désexcitation par effet tunnel de la particule peut se produire, libérant de l'énergie qui est cédée à un électron du solide ou de la particule. La fig. 2.12 illustre les différents processus possibles. Les modèles d'émissions potentielles sont adiabatiques, c'est-à-dire qu'ils supposent que la particule est immobile par rapport aux mouvements électroniques. Ce qui est en général justifié, car pour les vitesses d'impact élevées, la contribution de l'émission potentielle est négligeable par rapport à l'émission cinétique.

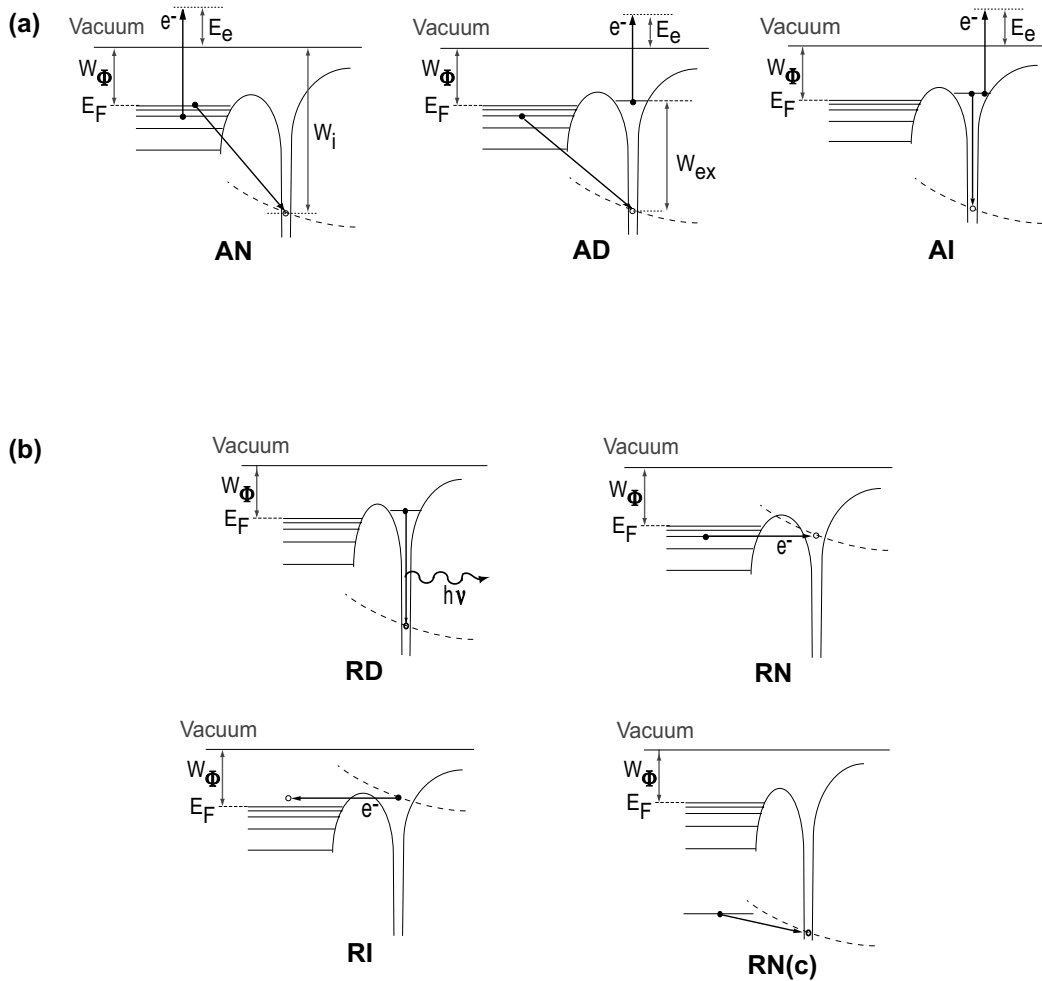


FIG. 2.12: Diagrammes d'énergie représentant les transitions et désexcitations électroniques d'un ion ou d'une particule excitée à proximité d'une surface. W_Φ est le travail de sortie, E_F est l'énergie de Fermi et E_e l'énergie cinétique des électrons émis. Les cercles pleins représentent les états occupés, les cercles vides les états inoccupés. La variation des niveaux électroniques avec la distance est indiquée par les traits pointillés. (a) Transition à deux électrons : neutralisation Auger (AN) ; désexcitation Auger (AD) ; Auto-ionisation (AI). (b) Transitions à un électron : désexcitation radiative (RD) ; Neutralisation résonnante (RN) ; ionisation résonnante (RI) ; neutralisation résonnante d'un niveau de coeur (RN(c)).

La condition pour qu'il y ait une émission est simplement la conservation de l'énergie. L'énergie libérée par la relaxation doit être supérieure ou égale au travail de sortie W_Φ , ou à

l'énergie de ionisation de la particule.

Si la particule incidente est dans son état fondamental et chargée positivement, elle est neutralisée par un électron du solide. Cette transition est suivie par l'émission d'un électron du solide (neutralisation Auger (AN)) si

$$W_i > 2 \cdot W_\Phi \quad (2.9)$$

où W_i est la différence énergétique entre le niveau de vide et le niveau électronique inoccupé.

Si la particule est neutre et dans un état excité, elle se désexcite à l'aide d'un transfert électronique du solide à la particule (désexcitation Auger (AD)) et l'émission d'un électron a lieu si :

$$W_{ex} > W_\Phi \quad (2.10)$$

Où W_{ex} est l'énergie d'excitation.

Finalement, si la particule est excitée et chargée positivement, la neutralisation et la désexcitation ont lieu. La condition d'émission d'un électron est donc :

$$W_i + W_{ex} > 2 \cdot W_\Phi \quad (2.11)$$

Un troisième processus peut émettre un électron : si la particule est doublement excitée (deux électrons dans un état excité), la présence de la surface provoque la transition d'un électron dans un niveau d'énergie plus faible et l'émission du deuxième électron (auto-ionisation (AI)).

D'autres processus sont possibles, mais ne faisant intervenir qu'un seul électron, ils ne contribuent pas à l'émission potentielle :

- Désexcitation radiative (RD) : émission d'un photon. Ce processus est lent ($\sim 1 \cdot 10^{-9}$ s).
- Neutralisation résonnante (RN) : transfert d'un électron de la bande de valence à la particule sans variation d'énergie.
- Ionisation résonnante (RI) : transfert d'un électron de la particule à la bande de valence sans variation d'énergie.
- Neutralisation résonnante d'un niveau de coeur (RNc) : semblable à la RN, mais l'électron provient d'un niveau de coeur.

Chapitre 3

Méthode expérimentale

3.1 Microscopie à effet tunnel

Le premier microscope à balayage à effet tunnel (STM¹) a été développé par G. Binnig et H. Rohrer au début des années 1980. Il a été le premier instrument, à fournir une image directe d'une surface² plane à la résolution atomique [77]. Durant les années qui ont suivi, les progrès technologiques ont permis d'améliorer la résolution et les domaines d'applications des microscopes, mais le principe est resté le même. Ce dernier est illustré par la fig. 3.1. Une pointe conductrice est positionnée à une distance d de quelques Å d'une surface conductrice. A cette distance et sous certaines conditions, un *courant tunnel* $I_t \simeq 1$ nA circule entre la pointe et la surface. Ce courant dépend très fortement de d . Un système mécanique permet de déplacer la pointe parallèlement à la surface (x, y) et verticalement (z). Un système de contrôle mesure le courant tunnel I_t et ajuste z de manière à maintenir $I_t = I_0$ constant. La valeur de z est liée, entre autre, à la topographie de la surface et la fonction $z(x, y)$ correspond à une image de la surface.

Des éléments *piézo-électriques*³ (piézos) permettent de positionner la pointe selon z avec une résolution de l'ordre de $1 \cdot 10^{-12}$ m. La position de la pointe est définie par les potentiels appliqués sur les piézos.

Le courant tunnel est un phénomène quantique, basé sur le fait qu'un électron d'un solide conducteur a une probabilité de présence hors du métal non nulle. Cette probabilité décroît de façon exponentielle avec la distance. Elle est non négligeable sur une distance de quelques nm. Si deux solides (une pointe et un échantillon, illustrés par la fig. 3.2) sont placés à proximité,

¹Scanning Tunnelling Microscopy

²Si(111)-7×7

³matériau se déformant sous l'effet d'un champ électrique et inversement produisant un champ électrique sous l'effet d'une déformation

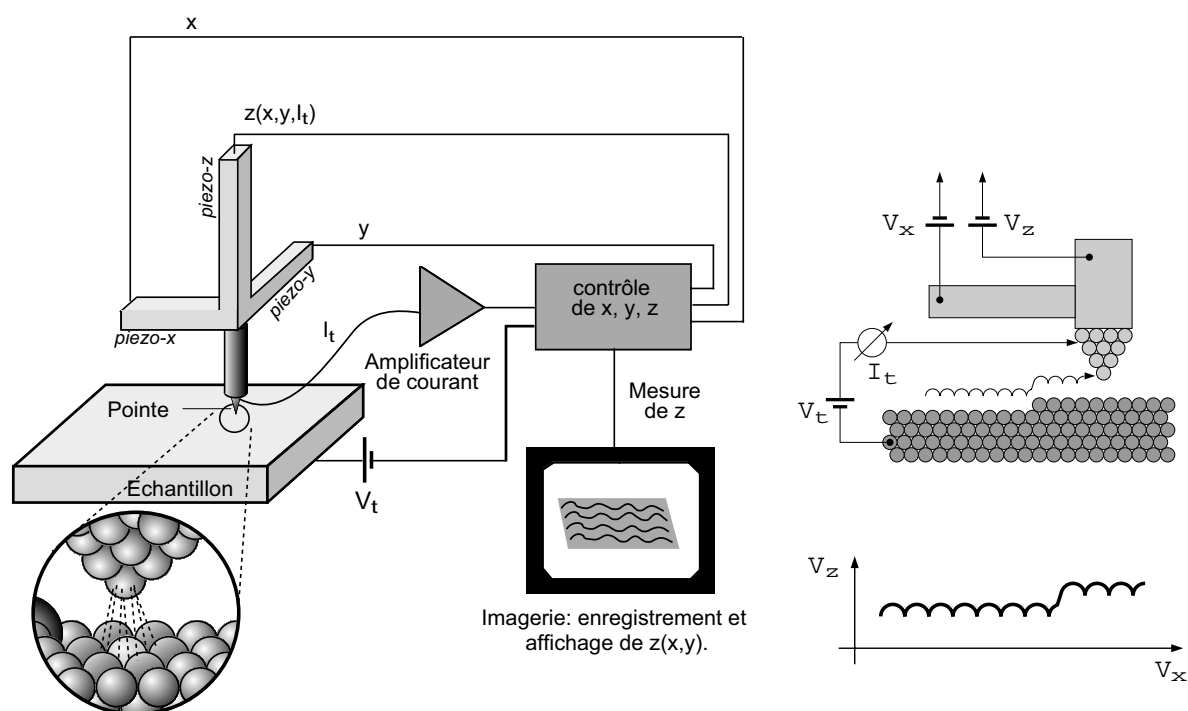


FIG. 3.1: Principe de base d'un microscope à effet tunnel. Un courant tunnel I_t entre la surface et la pointe est maintenu constant en contrôlant la hauteur z de la pointe. Un balayage selon de x ou y produit une variation de z , correspondant au profil de la surface.

les électrons passeront de l'un à l'autre, créant deux courants tunnels opposés et équilibrés. Si une différence de potentiel V_t est appliquée entre la pointe et l'échantillon, cet équilibre est rompu du fait que des électrons transitent des états occupés de la pointe aux états inoccupés de l'échantillon (a) et un courant tunnel non nul existe. En appliquant une différence de potentiel opposée, on inverse le sens du courant tunnel (b).

Une détermination théorique du courant tunnel nécessite la connaissance de la structure électronique de la pointe et de l'échantillon, le potentiel électronique entre la pointe et la surface et l'extension des états électroniques dans le vide. La détermination exacte de tous ces paramètres est impossible, le système (particulièrement la forme de la pointe) n'étant pas parfaitement connu. Néanmoins, pour décrire le courant tunnel entre deux électrodes, Bardeen proposa de ne pas tenir compte de l'interaction entre les deux électrodes (la pointe et la surface) et d'appliquer une approche perturbative [78]. Le courant tunnel peut alors être calculé à partir du recouvrement des fonctions d'onde de la pointe (ψ_μ) et de la surface (ψ_ν) :

$$I = \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{\mu,\nu} f(E_\mu)(1 - f(E_\nu + eV)) |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\mu - E_\nu) \quad (3.1)$$

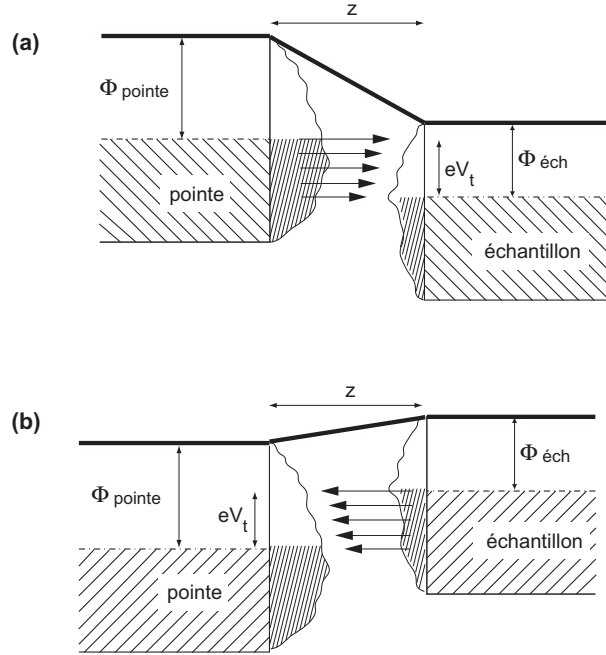


FIG. 3.2: Diagramme d'énergie de la pointe et de l'échantillon. Une différence de potentiel est appliquée entre la pointe et l'échantillon. a) La différence de potentiel est positive. b) La différence de potentiel est négative.

avec

$$M_{\mu\nu} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \int_{S_0} d\mathbf{S} \cdot (\psi_\mu^* \nabla \psi_\nu - \psi_\nu \nabla \psi_\mu^*) \quad (3.2)$$

et $f(E)$ est la distribution de Fermi-Dirac. La fonction δ définit les transitions élastiques ($E_\mu = E_\nu$). $M_{\mu\nu}$ est déterminé sur une surface S_0 qui s'étend dans la région séparant la pointe de la surface. Cette détermination reste difficile si la forme de la pointe n'est pas connue. Une simplification du problème a été faite par Tersoff et Hamann, qui est de considérer la pointe comme une sphère de rayon R . Ceci permet de ne considérer que des fonctions d'ondes sphériques (type s) et (3.1) devient [79] :

$$I(z) \propto e^{-2kz} \quad \text{avec} \quad k = \frac{\sqrt{2m_e \bar{\Phi} - \frac{eV}{2}}}{\hbar} \quad (3.3)$$

k est la hauteur de la barrière tunnel et $\bar{\Phi} = \frac{1}{2}(\Phi_p + \Phi_e)$ est la moyenne des travaux de sortie de la pointe et de l'échantillon. Cette expression est simple et $I(z)$ dépend de manière exponentielle de z , ce qui indique que le courant tunnel est très sensible à la variation de distance entre la pointe et la surface. Ainsi, le volume d'existence du courant tunnel est très localisé et une très bonne résolution latérale et verticale peut être atteinte. Même si la pointe

n'est pas parfaite, ce sont les atomes les plus proches de la surface qui interagissent avec elle, comme l'illustre la fig. 3.1.

Il est important de noter que le courant tunnel dépend non seulement de z , mais aussi de la densité d'états au niveau de Fermi $\rho(E_F)$. Ainsi, l'image obtenue par $z(x, y)$ en gardant un courant tunnel constant ne représente pas la topographie réelle de la surface, mais la densité d'états locale au niveau de Fermi.

De plus, une information sur $\rho(E)$ de la surface peut être obtenue en maintenant la pointe immobile et en variant V . La fonction $\frac{dI}{dV}$ représente la densité d'états $\rho(E)$. Cette technique porte le nom de *Scanning Tunnelling Spectroscopy* (STS). Ces considérations expliquent pourquoi les images $z(x, y)$ d'une même surface peuvent dépendre de U .

La réalisation d'un microscope à effet tunnel nécessite un bon système d'isolation mécanique : la distance entre la surface et la pointe est de l'ordre de quelques Å et ne doit pas être modifiée par les vibrations externes.

Chapitre 4

Dispositif expérimental

4.1 Vue d'ensemble

Le but du dispositif expérimental est d'étudier des particules de la taille du nanomètre sur des surfaces dont la température peut être variable, au minimum 4 K. Le système doit rester intact pendant le temps de l'observation de l'échantillon, soit plusieurs heures. Il s'agit premièrement d'éviter que des particules de gaz se déposent ou réagissent avec le système. Pour cela, il est nécessaire d'utiliser un *ultra haut vide* (UHV, $P < 1 \cdot 10^{-9}$ mbar). La totalité des manipulations se fait dans des enceintes, ou chambres, fermées et constamment pompées par des pompes turbo-moléculaires ou ioniques. Deuxièmement, le système doit rester "gelé", c'est-à-dire suffisamment froid pour empêcher les particules de diffuser sur la surface ou de la quitter.

Le dispositif est composé de trois parties principales, représentées par la fig. 4.1 : la source d'agrégats, la chambre de dépôt et le STM. La chambre du STM peut être couplée à la chambre de dépôt par une petite enceinte servant de sas (chambre de transfert).

La microscopie STM haute résolution est très sensible aux vibrations mécaniques, ce qui est difficilement compatible avec les pompes turbo-moléculaire fixées sur la chambre et qui fonctionnent en permanence. La chambre du microscope est pompée par une pompe ionique, qui n'a pas de pièces mobiles et donc ne vibre pas. De plus la chambre est montée sur des rails, afin de l'isoler du reste de l'installation. Une petite chambre (la chambre de transfert) sert de sas. Lors de la séparation du STM, deux vannes CF 100 sont fermées, l'une solidaire du STM, l'autre de la chambre de dépôt. Puis la chambre de transfert est remise à pression atmosphérique et le flasque le reliant au STM ouvert. Le STM peut alors être glissé sur ses rails. L'opération inverse prend environ une nuit pour l'étuvage de la chambre de transfert, contre plusieurs jours s'il fallait remettre toute la chambre de dépôt (et la source d'agrégats) à pression atmosphérique en arrêtant les pompes.

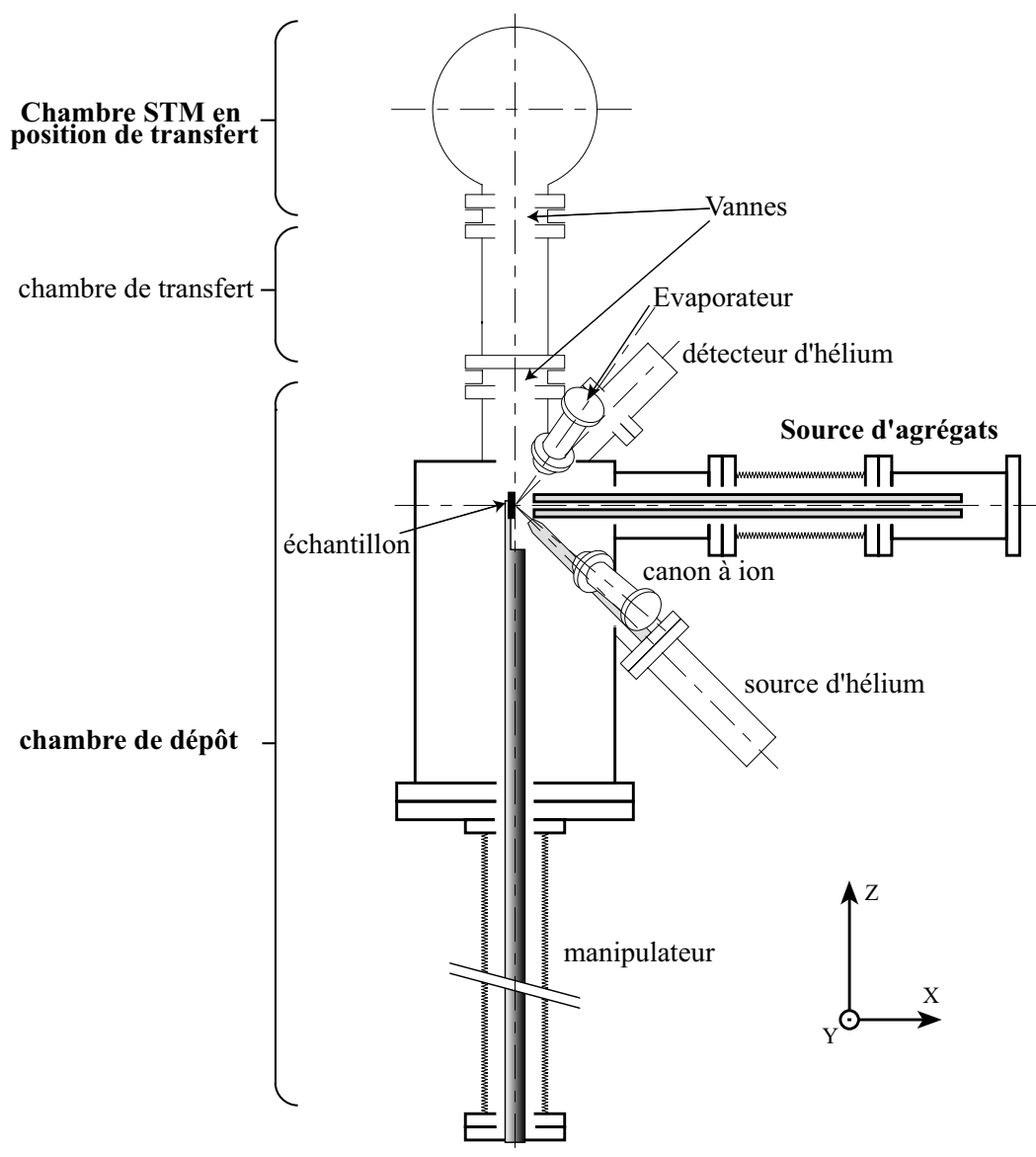


FIG. 4.1: Schéma du dispositif expérimental. La préparation de l'échantillon et le dépôt d'agrégats ont lieu dans la chambre de dépôt. L'échantillon est ensuite transféré dans le STM qui peut être séparé mécaniquement.

Cette opération n'est toutefois indispensable que si une résolution atomique de STM est désirée. La majorité des résultats présentés dans ce travail ont été obtenus à partir d'images réalisées sans découpler le STM, la résolution atomique n'étant pas indispensable. De plus, la séparation du STM interdit ensuite tout chauffage important ($T > 400\text{ K}$) de l'échantillon tant que le STM n'est pas couplé et la chambre de transfert vidée.

Les agrégats sont produits par une source à pulvérisation (sect. 4.2). Ils sont triés en taille et libérés dans la chambre de dépôt par un quadropôle. Aucune vanne ne sépare la source de

la chambre de dépôt, elles forment une enceinte unique.

L'échantillon est fixé sur un manipulateur qui peut le chauffer ou le refroidir. La préparation de l'échantillon se fait par bombardement d'ions et chauffage. Après le dépôt, l'échantillon est déposé dans le STM. Si les chambres ne sont pas découplées, l'échantillon peut être repris par le manipulateur pour chauffage ou autres traitements.

Les chambres sont pompées par un étage de pompes turbo-moléculaires suivi par un étage de pompes à palettes (vide primaire, $P = 1 \cdot 10^{-3}$ mbar), à l'exception de la chambre STM qui est équipée d'une pompe ionique (la mise sous vide s'effectue par la chambre de transfert).

Les mesures d'émissions électroniques (chap. 7) ne nécessitent pas tout l'appareillage (pas de mesures STM) et des conditions de vide moins exigeantes. La conservation du système pendant plusieurs heures n'est pas nécessaire, car seul le temps de l'impact entre les agrégats et la surface nous intéresse ($t < 1 \cdot 10^{-9}$ s). La pression pour ces expériences est de $1 \cdot 10^{-7}$ mbar. L'échantillon de graphite (HOPG) est préparé par "scotchage" : les couches superficielles du graphite sont retirées à l'aide d'une bande de papier adhésif juste avant l'insertion dans la chambre.

4.2 La source d'agrégats

La source est représentée par la fig. 4.2. Les agrégats sont produits par pulvérisation d'une cible métallique par un faisceau d'ions de gaz rare. Elle est décrite dans le travail de thèse de G. Vandoni [80]. C'est une source du type CORDIS (Cold Reflex Discharge Ion Source). Des ions de gaz rares sont produits dans un plasma et accélérés sur la cible métallique par une différence de potentiel de 20 keV. Des agrégats (entre autres) sont éjectés du métal. Ceux qui sont chargés sont dirigés et focalisés par un système de lentilles électrostatiques. Ils entrent ensuite dans une Bessel Box. Seules les particules ayant une énergie et une charge Q déterminées ressortent de cette boîte. Elle agit donc comme un barrage pour les particules neutres et un filtre en énergies, ayant une fenêtre de ± 7.5 eV. Les ions filtrés sont dirigés par un quadrupôle dans la chambre de dépôt. Ce quadrupôle sert de guide et sélectionne les particules en masse M .

Le quadrupôle est formé par quatre cylindres métalliques parallèles dont le rayon est défini par le diamètre intérieur par un rapport de 1.15 [81]. Les cylindres sont liés électriquement deux par deux et sont alimentés par un potentiel opposé du type :

$$A(t) = U + V \cos(\omega t)$$

Où U , V et ω sont des constantes. Seules les particules d'un rapport $\frac{Q}{M}$ défini ont une trajectoire stable et peuvent être guidées jusque dans la chambre de dépôt. V définit la masse de transmission, $\frac{U}{V}$ définit la résolution $\frac{M}{\Delta M}$.

A la sortie du quadropôle, les particules ont donc une énergie cinétique (90 ± 7.5 eV), une charge et une masse définies. La masse maximum sélectionnable par le quadropôle avec l'électronique utilisée est de 2200 a.m.u. La fig. 4.3 représente un spectre de masse obtenu avec une cible d'Au.

Pour des potentiels électrostatiques constants, le courant d'agrégats est une fonction du courant primaire d'ions de gaz rare.

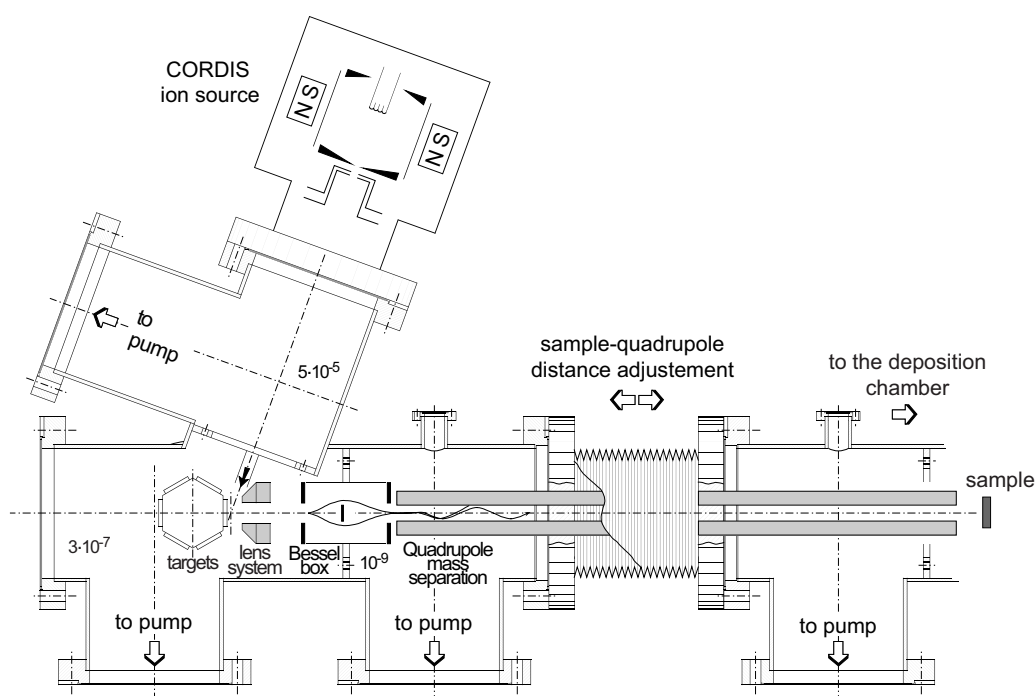


FIG. 4.2: Schéma de la source d'agrégats.

La source et le quadropôle sont pompés à quatre niveaux par des pompes turbomoléculaires. Elles permettent d'abaisser la pression d'environ $1 \cdot 10^{-4}$ mbar après la production de plasma à $1 \cdot 10^{-9}$ mbar dans la chambre de dépôt. Une partie du gaz utilisé par la source se retrouve dans la chambre de dépôt et constitue la majeure partie du gaz résiduel. Mais étant donné qu'il s'agit de gaz rare, il ne réagit pas avec la surface tant qu'elle est plus chaude que la température à laquelle le gaz adhère sur la surface. Cette température est inférieure à 100 K.

La source est montée sur des rails et la liaison avec la chambre de dépôt est souple. Elle est donc mobile sur un axe et l'extrémité du quadropôle peut être retirée pour permettre le mouvement du manipulateur lors du déplacement de l'échantillon dans le STM.

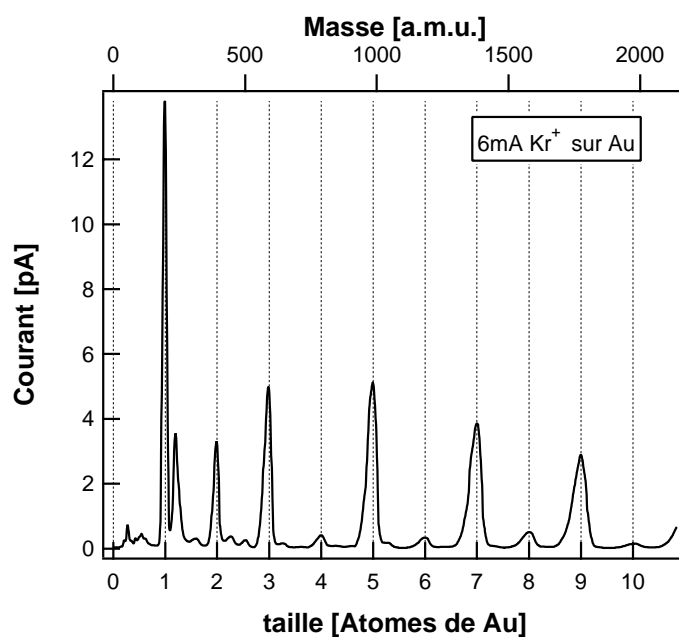


FIG. 4.3: Spectre de masse obtenu par bombardement d'un cible d' Au par du Kr^+ à 20 keV.

4.3 La chambre de dépôt

La chambre de dépôt est visible sur la fig. 4.1. C'est dans cette chambre que se font la préparation de l'échantillon et le dépôt d'agrégats.

La surface doit être préparée avant un dépôt d'agrégat pour la nettoyer et la rendre régulière au niveau atomique. Cette préparation est impossible avant l'introduction de l'échantillon sous vide. De plus, la température de ce dernier doit être réglable et mesurable pour des températures supérieures et inférieures à 300 K.

L'échantillon est fixé sur un manipulateur, décrit sous 4.3.1. Il permet de régler la position et la température de l'échantillon. Le nettoyage est effectué à l'aide d'un canon à ions.

Le pompage est assuré par deux pompes turbo-moléculaires de 1000 l/s et 50 l/s en série pour optimiser le pompage de l'hydrogène et de l'hélium. De plus, deux pompes cryogéniques et à sublimation de titane permettent d'abaisser la pression en dessous de $1 \cdot 10^{-10}$ mbar.

4.3.1 Le manipulateur principal et le porte-échantillon

L'échantillon à étudier est petit et fragile et doit pouvoir être déplacé de la chambre de dépôt dans le STM. Pour éviter de l'abîmer ou le perdre dans les enceintes, il est fixé sur un porte-échantillon plus gros et solide. Une surface de l'échantillon reste visible. Le porte-échantillon est déplacé par le manipulateur principal qui sert à le positionner dans la chambre de dépôt et à le déposer dans le STM (sect. 4.5.3).

Le manipulateur

Le manipulateur, représenté par les fig. 4.4 et 4.5, a été développé par R. Schaub et est décrit en détails dans sa thèse [82]. Nous nous contentons de donner ici ses principales caractéristiques. Le rôle de ce manipulateur est, premièrement, de déplacer l'échantillon de la chambre de dépôt jusque dans le STM distant d'environ 70 cm et deuxièmement de contrôler la température de l'échantillon de 60 K à 1200 K.

La tête du manipulateur est solidaire d'un flasque CF 100 rotatif selon l'axe z , sur un chariot se déplaçant dans la direction z . La distance entre le chariot et la tête du manipulateur est d'environ 1000 mm. Un système mécanique permet de déplacer le flasque dans les directions x et y . Un tube rigide solidaire du chariot permet de centrer le bras rotatif. A l'extrémité de la tête du manipulateur se trouve une pince sur laquelle est placé le porte-échantillon. Cette pince peut être ouverte et fermée par l'intermédiaire d'une tige entraînée par une traversée rotative. La pince qui porte l'échantillon a donc 4 degrés de libertés : les translations x , y , z et une rotation θ autour de l'axe du manipulateur (z).

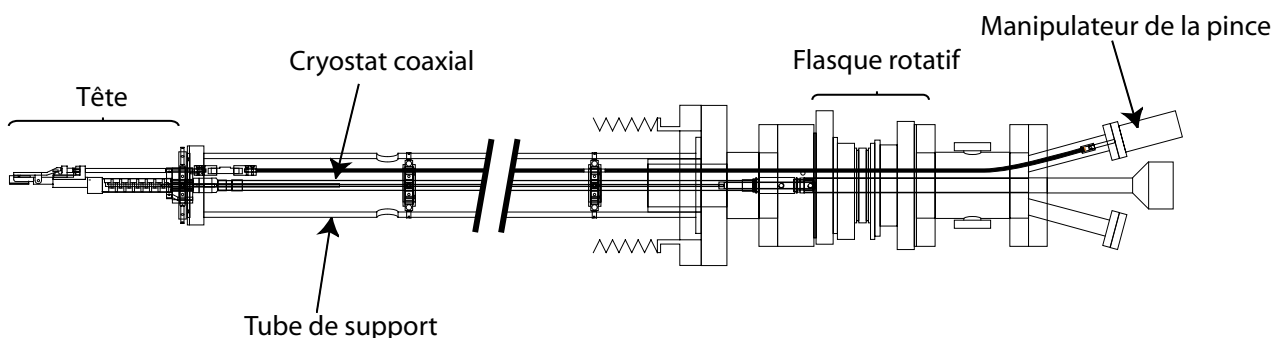


FIG. 4.4: Schéma du manipulateur

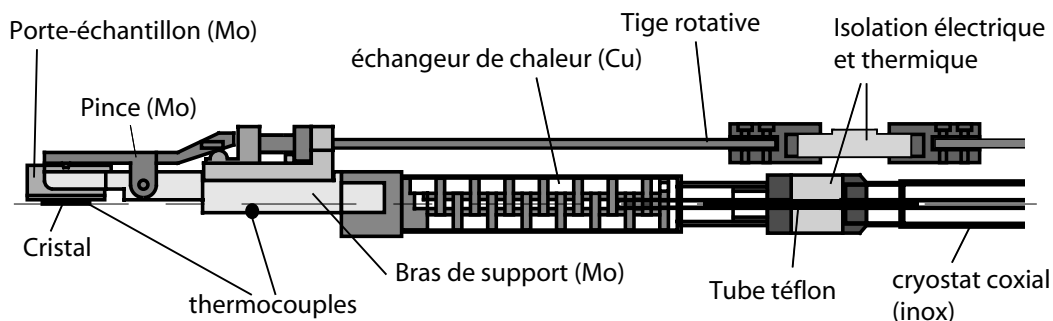


FIG. 4.5: Tête du manipulateur

La pince métallique est isolée électriquement et thermiquement du flasque de support. Un potentiel jusqu'à 5 kV peut être appliqué. Ceci permet de définir l'énergie d'impact des

agrégats sur la surface. Le chauffage est assuré par rayonnement et émission électronique d'un filament qui est isolé de la masse et de la pince. Une différence de potentiel entre le filament et la pince (et donc le porte-échantillon) accélère les électrons émis du filament sur la surface. La puissance de chauffage totale est d'environ 100 W.

Le refroidissement est réalisé par un flux d'azote liquide (LN₂) ou d'hélium liquide (LHe). Deux tubes coaxiaux permettent de faire circuler le liquide jusqu'à la pince. Le gaz repart par le tube extérieur, écrantant le tube intérieur par lequel arrive le liquide.

Lors d'un chauffage, la pince est desserrée pour minimiser le transfert de chaleur au manipulateur. Au contraire, lors d'un refroidissement, le porte-échantillon est appuyé par la pince pour maximiser le transfert de chaleur. Ceci permet de chauffer l'échantillon à plus de 1000 K et le refroidir très vite en-dessous de 100K.

La température est mesurée en deux points par des thermocouples :

1. Sur la tête du manipulateur.
2. Sur l'échantillon : le point de mesure se trouve dans le porte-échantillon, les fils de mesures sont par conséquent interrompus lorsque le porte-échantillon n'est pas sur le manipulateur. Le contact est assuré par deux ressorts en chromel et alumel qui appuient sur les contacts du porte-échantillon.

Le porte-échantillon

Le porte-échantillon (fig. 4.6) est constitué de deux pièces de Mo, le bloc et le couvercle, soudées ensemble. Le bloc est cylindrique et compte deux ailettes qui permettent de le poser et le fixer sur le manipulateur. Une ouverture permet au filament de chauffage de se positionner à proximité de la surface. Un contact thermocouple est fixé sur l'échantillon. Les deux fils traversent le bloc par des tubes en céramiques et sont faits de telle sorte que les ressorts du manipulateur appuient dessus. L'échantillon est bloqué sur le couvercle par une feuille de Ta.

4.3.2 La Cage de Faraday

Le courant produit par la source d'agrégats est faible, typiquement inférieur à 1 nA. Une cage de Faraday mesure ce courant. Il pourrait également être mesuré par le manipulateur en le plaçant dans le faisceau. Mais le manipulateur n'étant pas blindé, le bruit parasite est trop important. De plus, un potentiel élevé (typiquement plusieurs centaines de volts) rendrait la mesure très complexe.

La cage représentée par la fig. 4.7 a été initialement construite pour des mesures d'émission électronique. Elle contient deux plaques de mesure, l'une pour le courant d'agrégats provenant de la source et l'autre pour les électrons provenant de l'échantillon. Un trou central

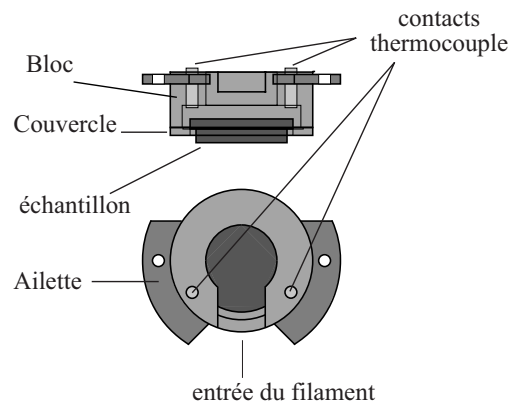


FIG. 4.6: Porte-échantillon

permet à une portion des agrégats de traverser la cage et d'atteindre l'échantillon. La cage est composée d'un blindage, d'une plaque isolée percée par le trou central (plaque de mesure d'agrégats) et d'une deuxième pièce isolée et percée, le collecteur d'électrons.

Malheureusement le système de détection électronique n'a pas donné de résultats satisfaisants. Il a été remplacé pour les mesures d'émission électronique par un autre détecteur présenté à la sect. 4.3.5. Cette cage de Faraday est donc utilisée pour mesurer le courant d'agrégats, le collecteur d'électrons étant lié électriquement au blindage. Le courant est mesuré par un électromètre (*Keithley*, type 617) avec une précision de 0.1 pA.

Le trou central permet de réaliser un dépôt en contrôlant continuellement le dépôt. Mais la proportion d'agrégats qui le traverse est d'environ 5%, ce qui est faible. Nous avons préféré mesurer le courant uniquement avant le dépôt, la cage étant retirée pendant ce dernier. La stabilité du faisceau est assurée par le réglage du courant d'ions de gaz rares de la source d'agrégats (sect. 4.2).

4.3.3 Le canon de nettoyage

La surface est nettoyée par impacts d'ions de gaz rares. Ces ions frappent la surface avec une énergie d'environ 800 eV et éjectent des atomes de la surface. Un canon à ions (*Leybold*, IQE 12/38) fournit un courant d' Ar^+ de 100 nA. Le flux d'ions est focalisé par un système de lentilles et dirigé par quatre plaques sous potentiel. Le nettoyage est effectué en déplaçant la surface dans un plan, de façon à ce que le faisceau focalisé balaye uniformément toute la surface. Le courant est mesuré par un électromètre et enregistré par un ordinateur.

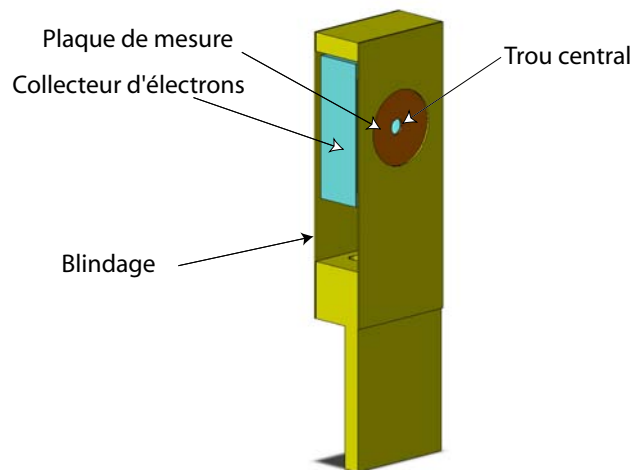


FIG. 4.7: Cage de Faraday pour les mesures de courants d'agrégats.

4.3.4 Evaporateur et jet d'hélium

La chambre est équipée d'un évaporateur (*Omicron*, type EMF3) pour le dépôt d'atomes thermiques, ainsi que d'une source d'hélium et son détecteur. La source d'hélium fournit un jet d'atomes et la mesure du faisceau spéculaire réfléchi par la surface permet de quantifier sa qualité de surface. Ces deux appareils n'ayant pas été utilisés, le lecteur est renvoyé aux références [83, 84] pour plus de détails.

4.3.5 Système de détection d'électrons

Une partie du travail de cette thèse consiste à déterminer l'émission électronique d'une surface provoquée par impact d'agrégats en fonction de leur énergie cinétique. Un nouveau détecteur a été conçu, qui est placé entre la sortie du quadropôle et l'échantillon. Le détecteur est fixé sur une traversée linéaire CF 35 et peut être déplacé hors du chemin du manipulateur principal.

Détecteur électronique

Le détecteur d'électrons secondaires émis par la surface lors d'impacts avec des agrégats est représenté par la fig. 4.8. Il est capable de mesurer en même temps le courant d'agrégats incidents et le courant d'électrons émis par la surface. Le courant d'électrons étant faible (entre 10 et 10^5 électrons par seconde), la détection est faite par un channeltron. Une proportion d'électrons arrivant sur le channeltron provoque un pic de courant mesurable. Le nombre de pics comptés par unité de temps est proportionnel au courant. L'énergie des agrégats à la sortie du quadropôle est fixe, environ 90 eV. L'énergie d'impact est alors définie par le poten-

tiel appliqué sur l'échantillon. L'efficacité de détection η est définie par

$$\eta = \frac{\text{nombre d'électrons émis par la surface}}{\text{nombre d'électrons détectés}} \quad (4.1)$$

doit être indépendante de l'énergie d'impact, ce qui revient à dire que le potentiel vu par les électrons doit être indépendant du potentiel de la surface. Ce qui revient à dire que les potentiels électrostatiques de la détection des électrons (V_2, V_3, V_4, V_5 sur la fig. 4.8) doivent varier avec le potentiel de l'échantillon (V_1).

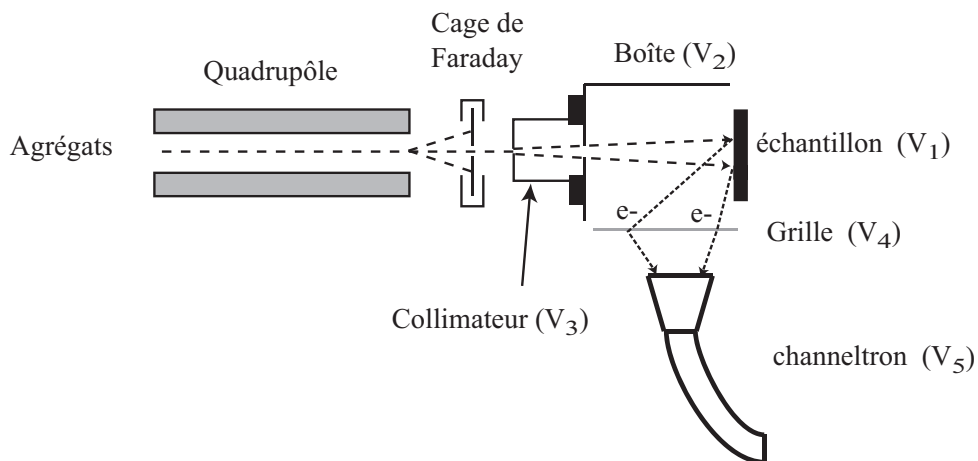


FIG. 4.8: Détecteur d'électrons secondaires

Le courant d'agrégats étant faible (10-100 pA) et le potentiel appliqué sur la cible élevé (300-2000 V), il n'est pas possible de mesurer directement le courant sur la cible. Il est mesuré par une cage de Faraday placée à l'entrée du détecteur. Une proportion des agrégats traverse cette dernière par un trou, le reste se dépose sur la plaque de la cage. Le courant mesuré par la cage est proportionnel au courant arrivant sur la surface.

Le collimateur assure que les particules qui en sortent ne puissent pas toucher d'autres surfaces (et donc émettre des électrons) que celle de l'échantillon. Une différence de potentiel est appliquée entre la boîte et le collimateur pour éviter que les électrons produits à son entrée n'atteignent le channeltron. L'énergie cinétique de sortie de la majeure partie des électrons émis étant inférieure à 25 eV [85], cette différence de potentiel doit être au moins de 25 V. Les agrégats sont accélérés entre la cage de Faraday et le collimateur. Les électrons émis par la surface en direction de la grille la traversent et sont accélérés par le channeltron pour détection.

Contrôle des potentiels et acquisition des données

Le système est conçu pour mesurer un flux d'électrons pour une énergie d'impact définie par le potentiel de la cible. La fig. 4.9 illustre le schéma de montage. Lors d'une mesure,

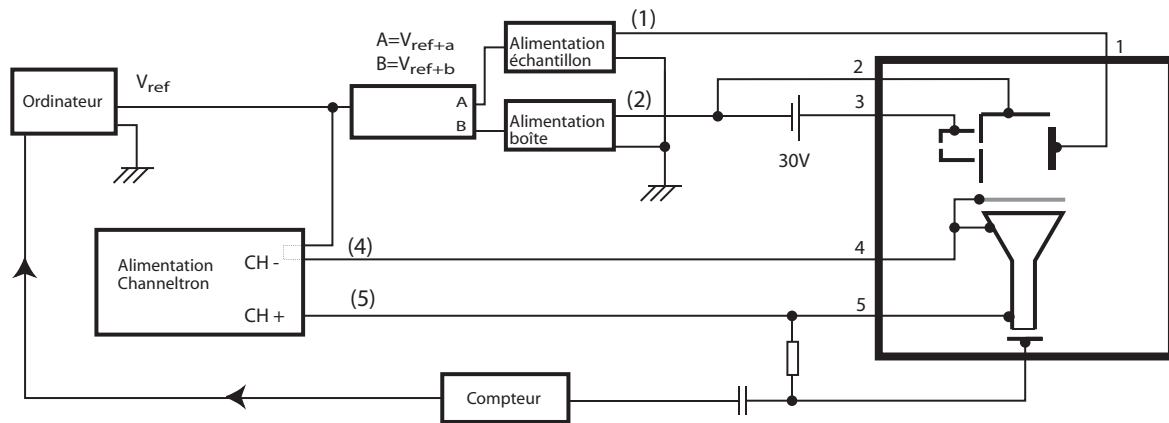


FIG. 4.9: Contrôle des potentiels du détecteur

le potentiel de la cible varie entre 0 et 2000 V. Les trajectoires des électrons sortant de la surface doivent rester identiques tout au long de la mesure, c'est-à-dire que les potentiels V_2 , V_3 , V_4 et V_5 doivent être définis par le potentiel de la surface V_1 . Ce qui revient à dire que η (éq. 4.1) est bien constant au court d'une mesure. Un potentiel de référence V_{ref} est utilisé pour commander les différentes alimentations :

- Alimentation de l'échantillon : $V_1 = \alpha(V_{ref} + a)$.
- Alimentation de la boîte $V_2 = \alpha(V_{ref} + b)$. En général $V_1 = V_2$.
- Alimentation du collimateur, défini par une batterie : $V_3 = V_2 + V_{Batt}$
- Alimentation du channeltron :

$$\begin{cases} V_4 = \alpha \cdot V_{ref} \\ V_5 = \alpha \cdot V_{ref} + V_{Ch} \end{cases}$$

On a bien

$$\begin{cases} V_2 - V_1 = \alpha(b - a) & = \text{const} \\ V_3 - V_1 = \alpha(b - a) + V_{Batt} & = \text{const} \\ V_4 - V_1 = -\alpha a & = \text{const} \\ V_5 - V_1 = V_{Ch} - \alpha a & = \text{const} \end{cases}$$

V_{ref} est déterminé par un ordinateur qui enregistre le nombre d'électrons détectés par unité de temps et le courant mesuré par la cage de Faraday. Le nombre d'électrons émis par agrégat (à un facteur près) en fonction de l'énergie d'impact est ainsi connu.

4.4 La chambre de transfert

La chambre de transfert se trouve entre la chambre de dépôt et celle du STM. Elle est mise sous pression atmosphérique et un flasque est ouvert lors de la séparation des chambres.

Son faible volume permet d'abaisser la pression relativement vite (environ 8 h pour $P < 1 \cdot 10^{-9}$ mbar). De plus, un tiroir permet de stocker deux porte-échantillons, deux pointes STM et l'échangeur de pointe (sect. 4.5.5). Un échantillon ou une pointe peuvent donc être rapidement introduits dans les chambres maintenues sous vide.

4.5 La chambre du STM

Le nouveau microscope à effet tunnel (STM) a été développé dans une enceinte existante utilisée pour un autre STM à basse température [86]. Cet ancien microscope a été utilisé pour des mesures de diffusion et d'implantation d'agrégats sur des surfaces et l'adsorption de gaz rares [14, 15, 87]. Il était fixé à un cryostat refroidi à l'hélium liquide et était du type "*Beetle*". Ce type très répandu de STM fonctionne de la manière suivante :

Des tubes piézo-électriques¹, appelés simplement "piézos" par la suite, déplace l'échantillon par une succession de mouvements lents et rapides. Les mouvements lents provoquent un déplacement de l'échantillon (adhérence, *stick*) et les rapides n'en provoquent pas (glissement, *slip*). Ces mouvements permettent d'ajuster la distance entre la pointe STM et la surface. La pointe STM est fixée sur un piézo dont les déformations contrôlées (de l'ordre de μm) permettent de déplacer la pointe de manière à ce qu'un courant tunnel circule entre la pointe et la surface, permettant d'obtenir une image STM de la surface (sect. 3.1).

Ce type de STM a plusieurs défauts : premièrement, la variation de distance entre la pointe et la surface est faible, de l'ordre de 0.1 nm et l'approche n'est pas reproductible ; deuxièmement, le système ne peut pas être aisément rendu très rigide, car l'échantillon repose sur des tubes piézos relativement longs (environ 30 mm). Le STM est donc très sensible aux vibrations externes.

Le nouveau STM présenté dans cette thèse remplace l'ancienne tête (systèmes de déplacement de la pointe et de l'échantillon) et le porte-échantillon. Le reste (bloc du STM, cryostat) n'ont subi que des variations mineures. Le nouveau STM fonctionne avec un moteur linéaire avec des piézos de cisaillement. La nouvelle tête a une plus grande rigidité, elle est de ce fait moins sensible aux vibrations externes. De plus, la pointe peut être déplacée sur plusieurs millimètres, ce qui permet une grande marge sur la longueur de la pointe.

4.5.1 Le moteur linéaire

Le courant mesuré dans la microscopie à effet tunnel n'est mesurable que si la distance séparant la pointe de la surface est de l'ordre de l'Angström. En général des piézos sont utilisés pour les mouvements microscopiques de la pointe (inférieurs à 1 μm). Ces mouvements sont petits, il faut donc disposer d'un moyen mécanique pour placer la pointe à proximité de la surface. Les STM du type "*Beetle*" ont les désavantages suivants :

- Mouvements macroscopiques petits (inférieurs à 1 mm).
- Le porte-échantillon doit être horizontal et le système n'est pas facilement rigidifiable

¹pièces qui ont la propriété de se déformer lorsqu'un champ électrique est appliqué

(l'échantillon doit pouvoir bouger).

- le mouvement d'approche de la surface (vertical) est accompagné d'un déplacement horizontal.

Pour remédier à ces inconvénients, le groupe de S. H. Pan a développé un nouveau système d'approche basé sur un moteur linéaire [88,89], décrit par la suite. Le nouveau STM est réalisé avec un moteur semblable fabriqué par nos soins. Les principaux avantages par rapport à un *Beetle* sont les suivants :

- Le déplacement de la tête est grand (plusieurs mm).
- L'échantillon est bloqué sur la tête par une force externe.
- Une même région de la surface peut être retrouvée même après un grand recul de la pointe.
- Le STM peut être utilisé dans n'importe quelle orientation.

Principe de fonctionnement

Le moteur fonctionne avec des piézos de cisaillement. Lorsqu'un champ électrique \vec{E} est appliqué sur le matériau perpendiculairement à sa polarisation \vec{P} , le piézo se cisaille, c'est-à-dire que les deux faces perpendiculaires à \vec{E} se déplacent l'une par rapport à l'autre dans le sens de \vec{P} (voir fig. 4.10).

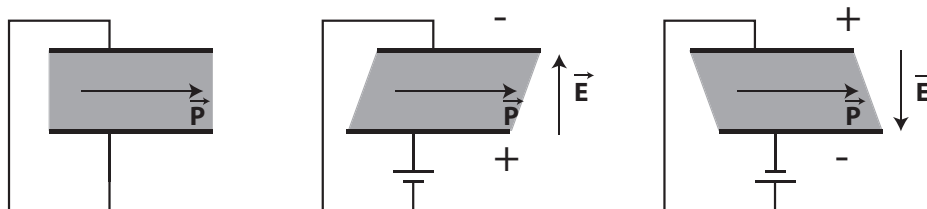


FIG. 4.10: Piézo de cisaillement : le champ \vec{E} appliqué est perpendiculaire à la polarisation \vec{P} du matériau et provoque le cisaillement du piézo.

La fig. 4.11 illustre le principe de fonctionnement du moteur. Ce dernier est formé de deux parties, l'une mobile et l'autre fixe. Un prisme (partie mobile) est maintenu dans un stator (partie fixe) par pression. Des piézos de cisaillement sont utilisés comme points de contact entre les deux pièces. Une face du piézo est solidaire du stator, alors que l'autre appuie sur le prisme. En appliquant une différence de potentiel sur les piézos, ils se déforment. Si la variation de tension est lente, le prisme bouge avec la surface du piézo. Mais si la variation est suffisamment rapide, le piézo glisse sur la surface du prisme, qui reste immobile. Donc en appliquant successivement des variations lentes et rapides, le prisme se déplace par rapport au stator par petits pas.

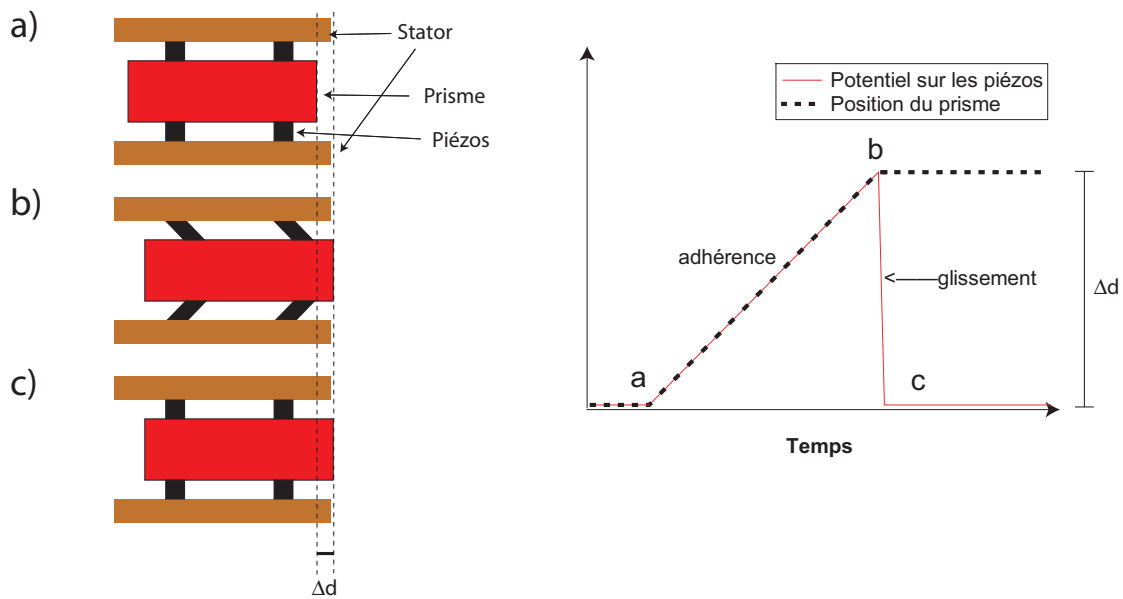


FIG. 4.11: Schéma de principe du moteur linéaire en deux temps : a \rightarrow b : cisaillement lent des piézos (adhérence et déplacement du prisme). b \rightarrow c : cisaillement rapide des piézos (glissement). Le graphique représente la position du prisme et la déformation des piézos en fonction du temps.

Il y a glissement si la force de frottement entre les surfaces du prisme et du piézo est inférieure à la force nécessaire pour fournir au prisme l'accélération du piézo. C'est-à-dire :

$$\begin{cases} F_{\text{frot}} = \mu F_{\text{bloquage}} \\ a_{\text{piezo}} > \frac{F_{\text{frot}}}{m} \end{cases} \quad (4.2)$$

où F_{frot} est la force de frottement, μ est le coefficient de frottement statique, F_{bloquage} est la force appliquée sur le prisme (perpendiculaire au déplacement), m est la masse du prisme et a_{piezo} est l'accélération de la face du piézo. Les conditions nécessaires pour avoir glissement sont donc les suivantes :

- a_{piezo} maximum : rendu possible par une grande taille des piézos, un grand coefficient piézo-électrique, des potentiels élevés et une variation de potentiel rapide.
- F_{bloquage} minimum, mais ne peut pas être arbitrairement faible. En effet, le moteur étant utilisé à la verticale, le prisme ne doit pas tomber ($\mu F_{\text{bloquage}} > m.g$). De plus, une force de blocage élevée est souhaitée pour rigidifier le moteur.
- μ minimum : les surfaces de glissement doivent être les plus lisses possible. De plus, un fonctionnement régulier sur toute la longueur de déplacement implique que les surfaces soient régulières.
- m maximum, mais limité par la dimension du moteur et les matériaux utilisés.

Contraintes et réalisation

Le moteur a dû être intégré dans le bloc utilisé pour l'ancien STM [86]. Le bloc est placé dans un cryostat refroidi à l'hélium liquide et la pression doit être inférieure à $1 \cdot 10^{-10}$ mbar. Les matériaux utilisés doivent être compatibles avec ces contraintes et le moteur doit pouvoir fonctionner à température ambiante et à 4 K. De plus, le moteur doit être rigide de façon à diminuer la sensibilité du STM aux vibrations extérieures.

La fig. 4.12 montre l'ensemble du moteur. Le stator est réalisé en macor (céramique), le prisme en alumine (Al_2O_3). Les piézos sont du type EBL2, de la firme *Staveley Sensors INC*. Le chemin parcouru par la face mobile du piézo est de 500 nm pour des différences de potentiels de +400 V à -400 V à 300 K et 100 nm à 4 K. Des plaques de saphir sont collées sur les faces d'appuis des piézos. Pour garantir un bon parallélisme entre le prisme et les faces des piézos, ces derniers sont collés deux par deux sur deux languettes semi-circulaires de céramique (Al_2O_3). La forme circulaire permet une orientation exacte des piézos lors du collage des languettes sur le stator. Les trois faces du prisme sont recouvertes chacune d'une plaque de saphir, pour diminuer le coefficient de friction μ et rendre la surface régulière. Seules deux languettes sont fixées sur le stator, garantissant quatre points d'appui. Les deux derniers points sont des billes roulant dans un rail métallique. Ce rail est appuyé sur le prisme par un ressort par l'intermédiaire d'une bille.

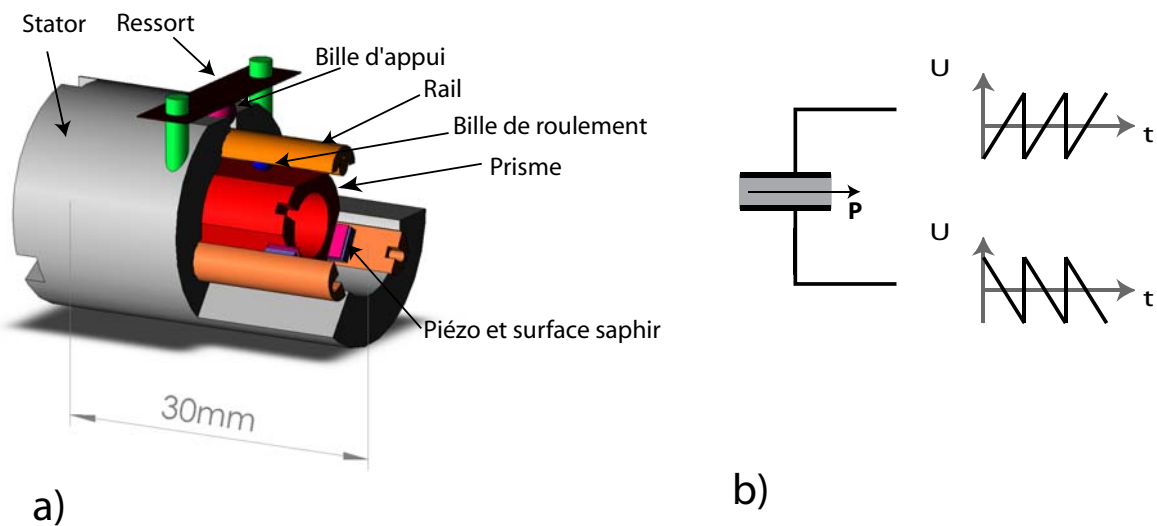


FIG. 4.12: Représentation du moteur linéaire (a) et alimentations symétriques des piézos de cisaillement (b). Le stator est coupé pour une meilleure visibilité

Notons que le déplacement des piézos est très petit (100 nm à 4 K) et que le prisme doit être appuyé sur les piézos pour augmenter la rigidité du système. Pour une force de frottement d'environ 1 N et un prisme de 10 g, l'accélération minimum pour un glissement

est de $100 \text{ m}\cdot\text{s}^{-2}$ (éq. 4.2). En considérant le cisaillement du piézo comme sinusoïdal, le temps d'inversion de polarité du piézo doit être inférieur à $50 \mu\text{s}$, soit 16 kV/ms . Une rampe suffisamment rapide est obtenue en alimentant symétriquement les contacts des piézos par des rampes de $+200 \text{ V}$ à -200 V , ce qui représente une différence de potentiel de $\pm 400 \text{ V}$.

Fonctionnement

Deux moteurs ont été réalisés : le premier est un prototype dont la description suit, le deuxième est celui décrit précédemment. Le premier prototype fonctionne à température ambiante, mais pas en dessous de 170 K . Les causes de ce blocage sont multiples (voir fig. 4.13)

- Le prisme n'est pas recouvert de saphir. Le glissement se fait donc par des surfaces de saphir (piézo) sur alumine. Le coefficient de frottement est plus élevé et la surface est irrégulière.
- L'appui sur le prisme ne se fait pas par des billes roulant dans un rail, mais par une languette de céramique équipée de piézos (comme les deux autres languettes). L'appui du ressort au centre provoque une flexion et donc une diminution du parallélisme entre les deux faces des piézos. Ce qui provoque un grand frottement.
- L'alimentation des piézos n'est pas symétrique : une électrode est à la masse (0 V), l'autre varie de -200 à $+200 \text{ V}$. L'accélération maximale est donc plus faible que pour le deuxième moteur.

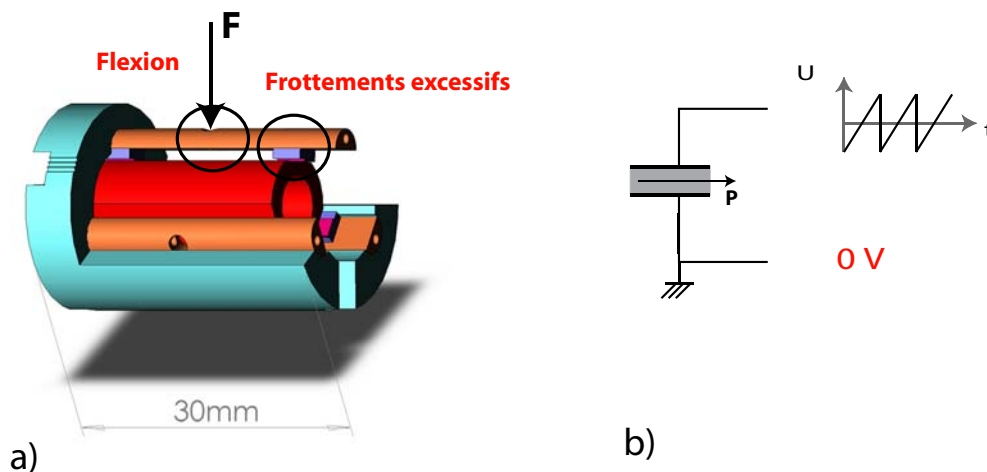


FIG. 4.13: Représentation du moteur prototype avec ses défauts (a) et alimentation des piézos de cisaillement (b). Le stator est coupé pour une meilleure visibilité

Le moteur prototype a été utilisé comme STM fonctionnant à température et atmosphère ambiante. Il a permis des mesures d'implantations d'agrégats dans du graphite [90,91].

Les modifications de ces trois points ont permis de construire la version finale, dont nous présentons les tests effectués et ses principales caractéristiques. Le fonctionnement a été testé

en plaçant le moteur sur un cryostat dans une enceinte où régnait un vide de $1 \cdot 10^{-7}$ mbar. Le cryostat était refroidi avec de l'hélium liquide, mais le moteur n'étant pas entouré de pièces froides, la température minimum était de 40 K. La longueur du pas moyen d est déterminée par la vitesse de déplacement du prisme v et la fréquence d'alimentation ν :

$$d = \frac{v}{\nu}$$

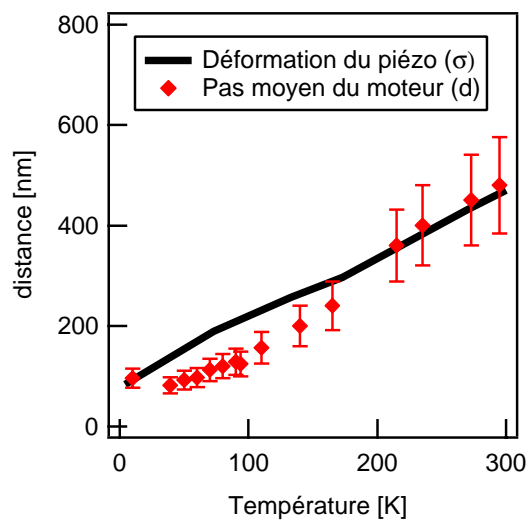


FIG. 4.14: Longueur du pas moyen du moteur pour une alimentation symétrique $\pm 400V$ et déformation du piézo

La fig. 4.14 représente $d(T)$ ainsi que la déformation des piézos $\sigma(T)$. La valeur de d pour $T = 10$ K a été déterminée dans le cryostat du STM. $\sigma(T)$ est déterminé par le matériau (*EBL2*) et la géométrie (épaisseur = 1 mm) des piézos. $d(T)$ et $\sigma(T)$ sont du même ordre de grandeur mais pas égaux, ce qui montre que le glissement a lieu seulement sur une partie du déplacement rapide des piézos. Cette différence est illustrée par la fig. 4.15. La position du prisme est mesurée microscopiquement par la tension appliquée à un tube piézo (piézo central, voir sect. 4.5.2) dont la base est fixée au prisme (mobile) et l'autre extrémité est en contact tunnel avec une surface (fixe). La rampe correspond à l'adhérence entre le prisme et le piézo, la variation rapide après la rampe correspond au glissement incomplet. En effet, le prisme revient en arrière sur une certaine distance par frottements statiques tant que l'accélération critique n'est pas atteinte, puis par frottement dynamique. La distance totale parcourue par le prisme est d'environ 5 mm avec des pas réglables entre 50 nm et 500 nm (à 300 K).

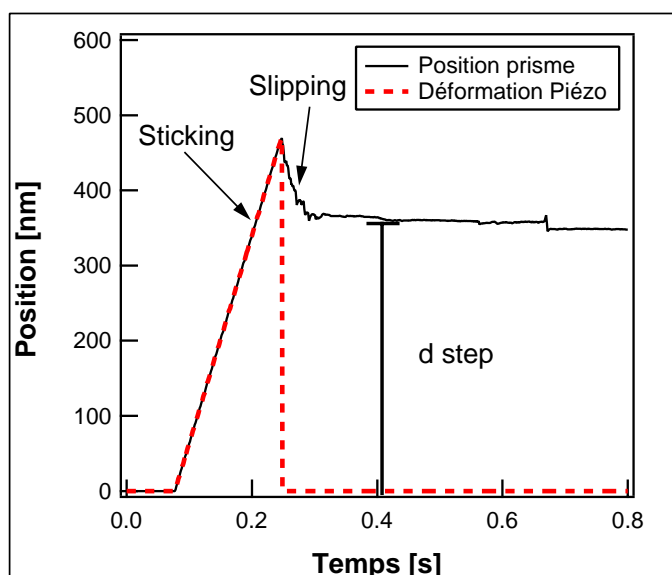


FIG. 4.15: Position du prisme lors du fonctionnement du moteur

4.5.2 La tête de balayage

La fig. 4.16 représente la tête de balayage. Un tube piézo (appelé piézo central (1)) est fixé par une extrémité sur une pièce en cuivre (2). Cette dernière est collée à la partie mobile (3) (prisme) du moteur linéaire présenté sous 4.5.1. Le moteur permet d'approcher grossièrement le piézo central de la surface, tandis que ce dernier permet un positionnement précis de la pointe fixée sur son autre extrémité (4). Des électrodes recouvrent des zones des faces du piézo. La partie supérieure (5) sert aux variations de hauteur z de la pointe et la partie inférieure (6) aux déplacements dans le plan de balayage xy . La pointe est fixée par un porte-pointe magnétique (7) et un aimant collé sur le piézo (8). Ce système permet un changement rapide de la pointe sous vide. Les fils d'alimentations du piézo sont ancrés sur cette pièce. Le stator (9) est fixé sur le bloc du STM. Ainsi les seuls mouvements possibles de la pointe par rapport au bloc sont macroscopiques dans la direction z (axe du moteur) et microscopiques dans les trois directions de l'espace. L'extension maximum du piézo central à température ambiante est de $1 \mu\text{m}$, ce qui est supérieur à un pas du moteur (500 nm). L'extrémité de la pointe peut donc être positionnée n'importe où sur l'axe z .

Température [K]	Balayage horizontal x, y [$\text{Å}/\text{V}$]	Mouvement vertical z [$\text{Å}/\text{V}$]
300	240	16
77	85	5.6

TAB. 4.1: Calibration du piézo central

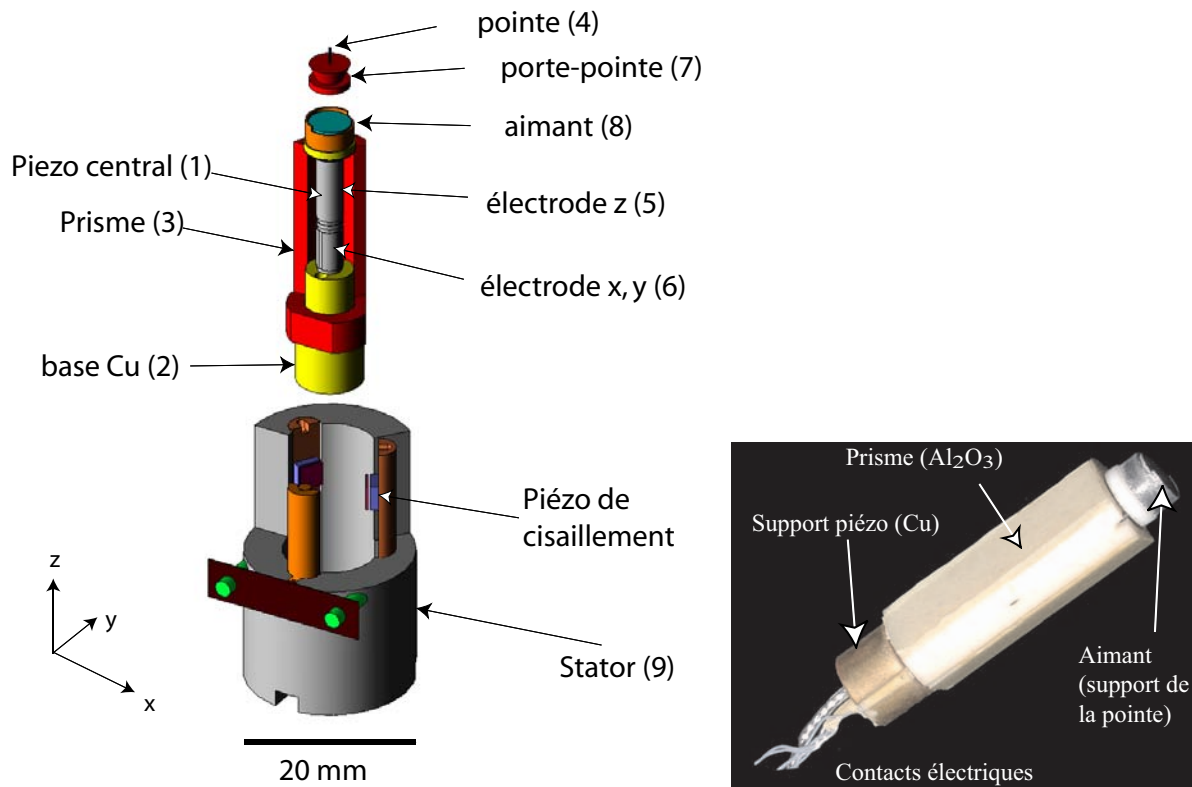


FIG. 4.16: Tête de balayage du STM. Le piézo central est approché par le moteur linéaire avec une précision de 100 nm.

La calibration du STM (tab. 4.1) est déterminée en réalisant une image STM d'une surface connue (HOPG et TiO_2). La hauteur d'une marche et la distance inter-atomique déterminent les rapports entre la tension appliquée et le déplacement de la pointe.

4.5.3 Le bloc STM, système de transfert et porte-échantillon

La fig. 4.18 représente le STM. La tête du STM (1) (moteur et piézo central) est fixée dans une pièce de cuivre (2), appelée bloc STM par la suite. Trois vis de serrage (3) appuient la tête du STM sur le bloc. Elles permettent un blocage mécanique et un bon contact thermique. La pointe du STM est orientée vers le haut et passe à travers un trou pour atteindre la surface (invisible sur la figure). Un tiroir (4) portant le porte-échantillon (5) décrit à la sect. 4.3.1 est posé sur un moteur "stick and slip" horizontal (voir fig. 4.17). Son principe de fonctionnement est identique à celui du moteur axial. Trois piézos de cisaillement sont collés sur un plan. Les polarisations des piézos sont orientées dans la direction y . Une deuxième couche de piézos est collée dessus, mais leur polarisation est selon x , perpendiculaire à y . Le tiroir est déplacé en appliquant des signaux en dents de scie sur les piézos. Ces piézos isolent le tiroir thermiquement et électriquement. Une diode Si est collée sur le tiroir, indiquant la température de

l'échantillon. Le porte-échantillon (sect. 4.3.1) est déposé dans le tiroir par le manipulateur (13 sur la fig. 4.18) décrit à la sect. 4.3.1.

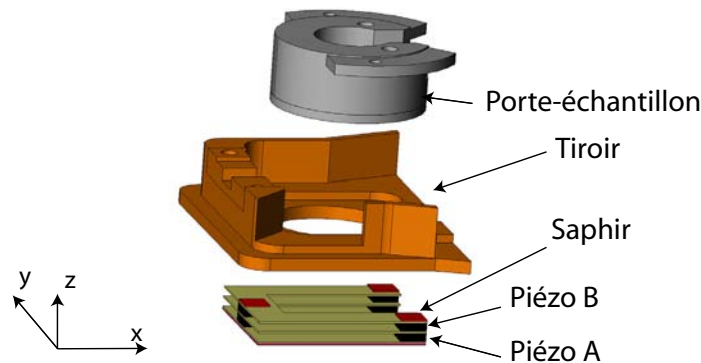


FIG. 4.17: Moteur de déplacement horizontal. Les piézos *A* se cisaille selon *x*, les piézos *B* selon *y*

Des ressorts (6) poussent une pince coulissante (7) qui bloque l'échantillon. La force d'appui est d'environ 100 N. Cette pince peut être ouverte par des tiges (8) et un piston (9) placé sous le bloc et fixé à un anneau de centrage (10). La position de ce piston permet de régler l'état du STM et de réaliser un transfert. Le mouvement vertical du bloc est limité dans les deux directions par des cônes de centrage (11) fixés sur l'anneau de support solidaire au cryostat. La fig. 4.19 représente le STM en position "haute", le bloc appuie contre l'anneau de support. En diminuant la hauteur du piston, la pince se ferme sur le porte-échantillon, puis le bloc se libère des cônes, descend et n'est finalement retenu plus que par les ressorts de suspension (12 sur la fig. 4.18, voir sect. 4.5.4). L'état "libre" est représenté par la fig. 4.19.

On distingue trois états principaux du bloc STM définis par le piston :

1. Position basse : il n'y a pas de contact entre le piston et le bloc qui repose soit sur l'anneau de centrage, soit sur les ressorts. La pince est fermée. C'est la position pendant les mesures STM. Le porte-échantillon est fermement appuyé sur le bloc. Ce qui représente un très grand avantage par rapport à un STM de type "Beetle" (sect. 4.5.1). Cette situation est illustrée par la fig. 4.19.
2. Position intermédiaire : Le bloc est appuyé sur l'anneau de support et la pince est fermée bloquant le porte-échantillon. Les cônes de centrage permettent de définir précisément la position du bloc. Le manipulateur de la chambre de dépôt peut saisir le porte-échantillon librement.
3. Position haute : Le bloc appuie toujours sur l'anneau, la pince est ouverte, l'échantillon est libre et peut être emporté par le manipulateur. Cette situation est illustrée par la fig. 4.18.

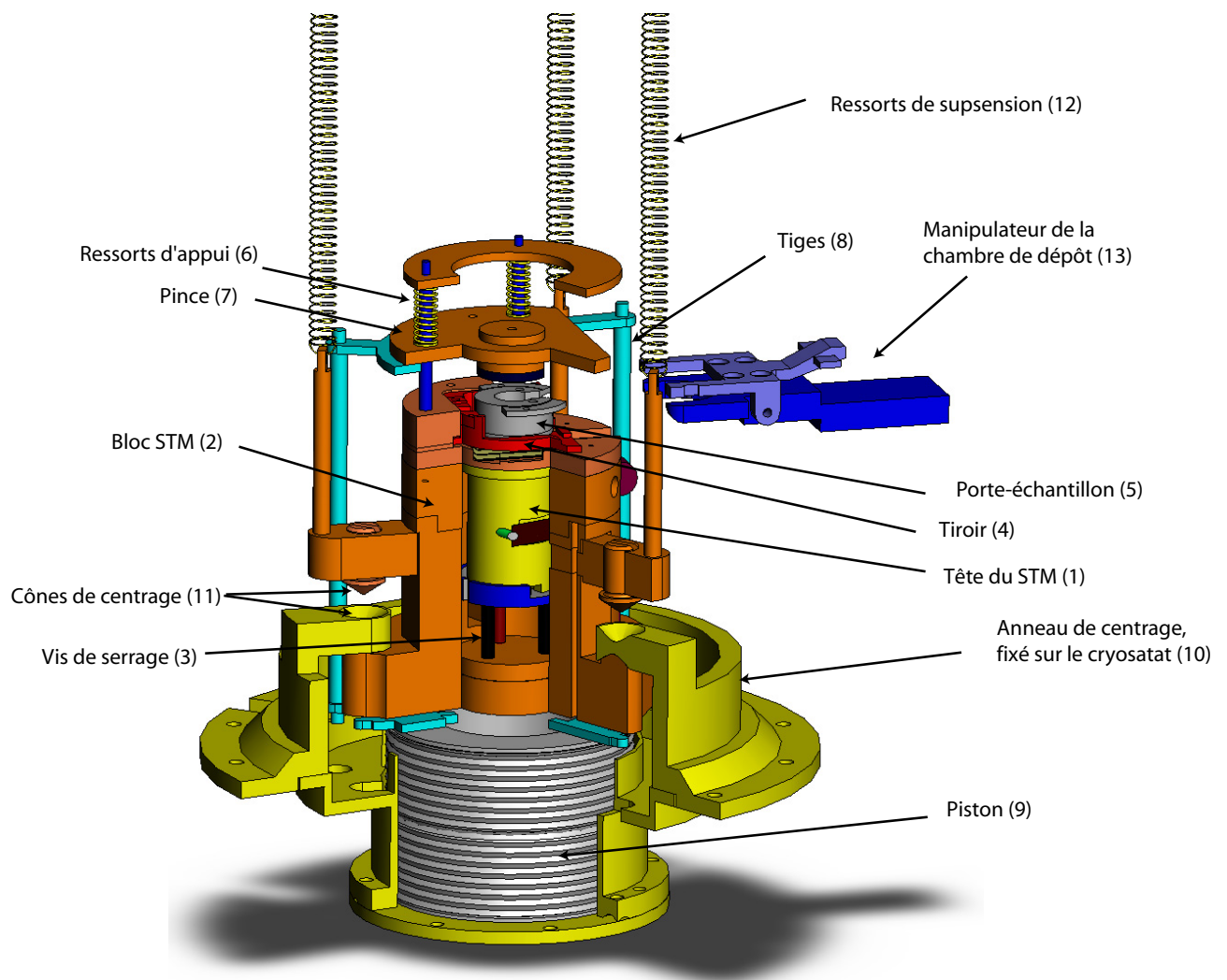


FIG. 4.18: Le STM dans son bloc. Certaines pièces ont été coupées pour une meilleure visibilité. Le piston (8,9) soulève le bloc (2) et le fixe sur l'anneau de centrage (10) en ouvrant la pince (7).

De l'hélium est utilisé pour remplir ou vider le piston afin d'éviter la condensation du gaz à de basses températures. Les pièces principales métalliques du STM sont en cuivre et recouvertes d'or pour garantir une bonne conduction thermique et minimiser le chauffage par radiation.

4.5.4 Ressorts de suspension

Le bloc STM doit être isolé des vibrations extérieures. Pour cela, il est suspendu à trois ressorts et amorti. Les ressorts traversent les cryostats par des tubes et sont donc refroidis par rayonnement. Ils sont suspendus à des tresses en inox enroulées sur des traversées rotatives, permettant de régler la hauteur du bloc. Cette opération est nécessaire lors d'une variation de température des ressorts, car la constante d'élasticité k augmente si la température diminue. De plus, les ressorts doivent être détendus pendant l'étuvage pour éviter des déformations

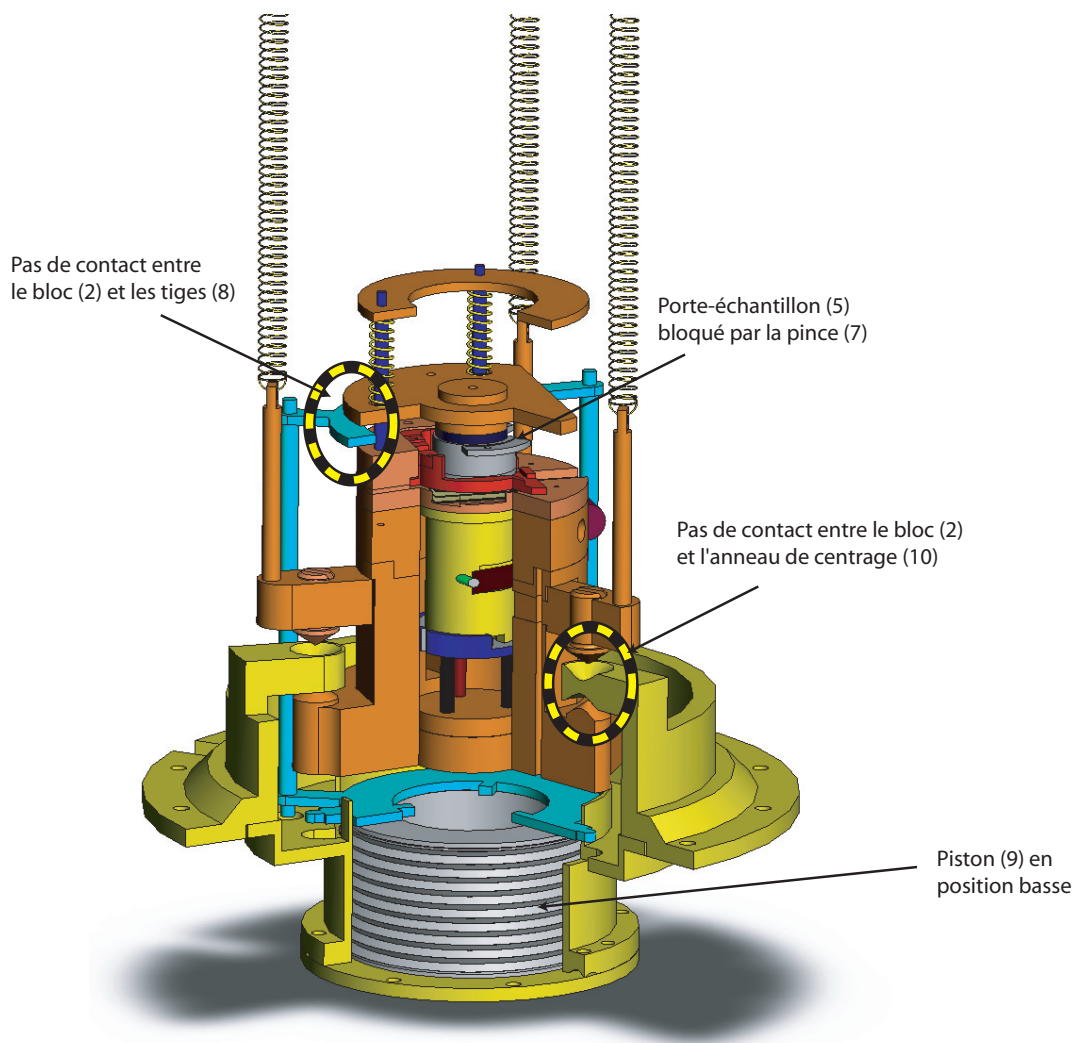


FIG. 4.19: Le STM en position de mesure. Le piston (9) est en position basse, le bloc STM (2) flotte au bout des ressorts de suspension (12). L'échantillon (5) est bloqué par la pince (7). Les numéros se réfèrent à la fig. 4.18

irréversibles.

La longueur des ressorts est de 600 mm lorsque le STM est suspendu. La fréquence de résonance est de 0.8 Hz. L'amortissement est assuré par un frein à courant de Foucault (Eddy Current Brakes). Des plaques de cuivre fixées aux blocs se déplacent entre des aimants fixes. Si la plaque de cuivre bouge, un courant est induit dans le cuivre et la force de Lorentz freine la plaque. Ce système d'isolation est complémentaire aux isolations mécaniques de la chambre du STM présentées à la sect. 4.5.8.

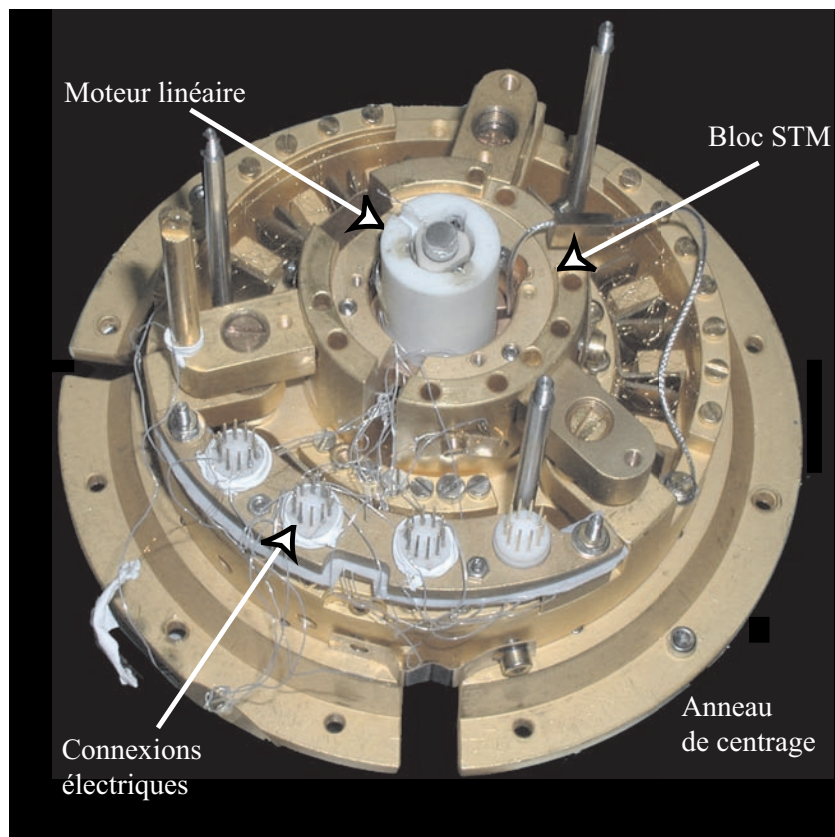


FIG. 4.20: Bloc STM ouvert dans son support. Le moteur linéaire est visible.

4.5.5 Système d'échange de pointe

Le porte pointe est maintenu sur le piézo central simplement par un aimant, ce qui simplifie l'échange de pointe sous condition UHV. L'échangeur de pointe représenté par la fig. 4.21 peut être fixé sur le manipulateur principal (sect. 4.3.1). Le porte-pointe est posé entre les deux bras. Sa forme conique permet de le saisir et le déposer librement.



FIG. 4.21: Échangeur de pointe. Le côté A permet de le fixer sur le manipulateur, le côté B tient la pointe

4.5.6 Électronique

Les potentiels du piézo central (imagerie) et l'acquisition des données sont contrôlés par une unité STM 200 de *RHK Technology*. L'alimentation de l'électrode z du piézo (contrôle de

la distance pointe-surface) est faite par un câble coaxial passant par le bas de l'enceinte, pour diminuer la distance de câble et le bruit.

Un nouvel amplificateur a été développé dans le but de faire des mesures spectroscopiques à hautes fréquences. Il est inspiré de [92]. Pour minimiser les pertes dues à la longueur du câble (au minimum 200 mm entre la pointe et l'enceinte), un pré-amplificateur est placé dans l'enceinte, fixé sur le bloc STM. Il doit donc fonctionner sous vide UHV, à basse température (4 K) et ne doit pas être une source de chauffage pour le STM. Un fil en or de 20 mm le relie à la pointe. Quatre câbles assurent la connection de ce pré-amplificateur à l'amplificateur situé à l'extérieur de l'enceinte. La sortie est branchée directement sur l'entrée de l'unité de contrôle. Son gain est de $3 \cdot 10^8$ V/A. Bien que donnant des résultats satisfaisants à 300 K et 77 K, il a les défauts suivants :

- Il ne fonctionne pas en-dessous de 50 K.
- Les quatre câbles sont probablement une grande source de chauffage du bloc (~ 150 mW)(voir sect. 4.5.7) et isolent mal des vibrations externes.
- Il ne permet pas de préparer la pointe par émission de champ, c'est-à-dire appliquer une différence de potentiel entre la surface et la pointe et faire circuler un courant.

L'alimentation du moteur linéaire a été construite à l'institut. Elle fournit deux potentiels opposés alimentant les bornes des piézos. Les piézos sont branchés en parallèles. Le signal est en dent de scie, d'un temps de montée réglable de 1 s à 1 ms. Le temps de descente (correspondant au glissement des piézos sur le prisme (sect. 4.5.1)) est de $5 \mu\text{s}$ pour une variation de +200 V à -200 V. L'amplitude est variable, permettant de régler la taille des pas. Une entrée externe permet de contrôler le moteur par l'unité de commande.

4.5.7 Système de refroidissement

Cryostat et transfert thermique

Le STM est prévu pour faire des mesures de la surface à une température proche de 4 K, température d'évaporation de l'hélium liquide (LHe). Tout le bloc du STM est refroidi par un réservoir d'hélium liquide par l'intermédiaire de l'anneau de support. Un refroidissement par LHe uniquement n'est pas optimal pour deux raisons. La première est économique : l'hélium est évaporé par le rayonnement de l'enceinte qui est à 300 K et l'hélium liquide est cher. La deuxième raison est physique : l'évaporation provoque un bouillonnement qui n'est pas souhaitable pour le microscope du point de vue mécanique. Ainsi, un cylindre d'aluminium en contact avec un réservoir d'azote liquide (LN_2) entoure le cryostat de LHe. La plus grande partie du chauffage est alors absorbée par le LN_2 moins cher et sans contact mécanique direct avec le STM. La consommation de LHe est diminuée par un facteur 230. Les détails de

construction des cryostats peuvent être trouvés dans le travail de thèse de H. Jödicke [86]. La seule modification concerne le réservoir de LHe : il a été changé par un réservoir plus massif et les parois entourant le STM ne sont pas remplies de LHe. Une porte coulissante dans chaque cryostat permet le transfert de l'échantillon de la chambre de dépôt au STM.

Lors des mesures à froid, ces deux portes sont fermées à l'aide de deux manipulateurs. Le bloc du STM est refroidi efficacement par appui sur l'anneau de support. Ce dernier est vissé sur le cryostat. Le bloc est appuyé vers le haut par le piston STM avec une force d'environ 100 N. Lors des mesures, le bloc est suspendu par les ressorts, ce qui ne permet pas de refroidissement par contact direct. La chaleur est évacuée par des fils d'or souples fixés sur l'anneau de support. Finalement, le refroidissement de l'échantillon se fait par fermeture de la pince du STM (par diminution de la pression du piston). Le tiroir et l'échantillon sont refroidis par contact de la pince et par les piézos du moteur horizontal (sect. 4.5.3). Si la pince est ouverte, le transfert de chaleur est fortement réduit. L'échantillon peut être facilement chauffé par rayonnement, par exemple avec un laser.

Mesure de température

La mesure de température à l'intérieur de l'enceinte est faite en trois points :

- Au bas du cylindre d'aluminium, point le plus éloigné et le plus chaud du cryostat LN₂. La sonde est un thermocouple chromel-alumel.
- Sur le bloc STM par une diode Si collée. Le bloc joue le rôle de réservoir de froid lors des mesures pour refroidir rapidement l'échantillon.
- Sur le tiroir par une diode Si collée. Le tiroir étant en meilleur contact thermique avec l'échantillon qu'avec le bloc, cette température correspond bien à celle de l'échantillon.

Performances

La fig. 4.22 montre la diminution de température du bloc et de l'échantillon lors d'un refroidissement des cryostats. Dans un premier temps, les deux cryostats sont remplis de LN₂ jusqu'à ce que la température minimum soit atteinte. Le bloc est appuyé sur son support, l'échantillon est donc libre. C'est pourquoi la température du bloc décroît plus vite que celle du tiroir. Dans un deuxième temps, le LN₂ du cryostat LHe est remplacé par du LHe. Enfin, dans un troisième temps, le piston est relâché pour laisser flotter librement le STM. L'échantillon est bloqué et se thermalise avec le bloc (fig. 4.23).

L'augmentation de température du bloc lors de sa libération (de 10 K à 20 K) montre que le refroidissement par les fils d'or ne compense pas entièrement le chauffage par rayonnement et conduction des fils électriques (sect. 4.5.6).

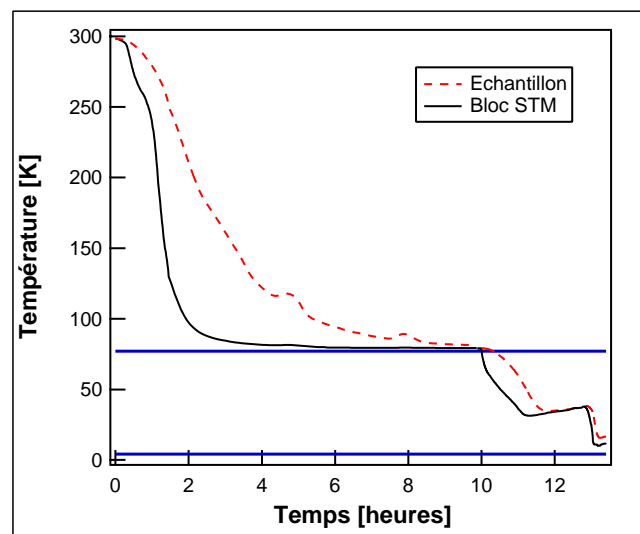


FIG. 4.22: Refroidissement du bloc STM et de l'échantillon par du LN₂ et LHe.

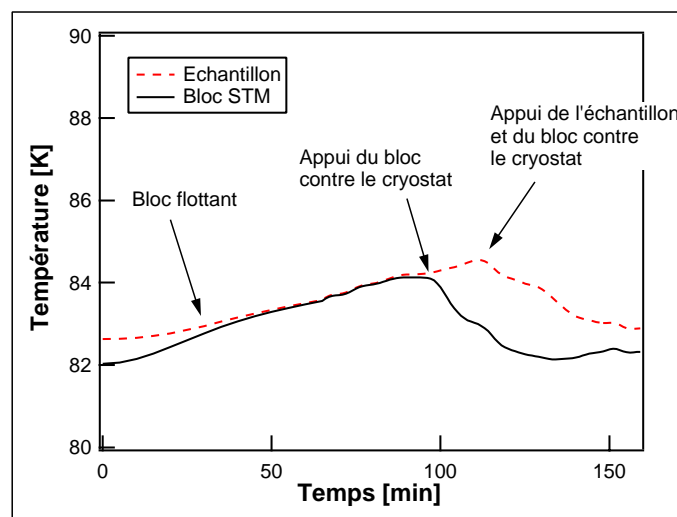


FIG. 4.23: Température du bloc STM lors d'une mesure à froid

La mesure du flux d'hélium gazeux (à 300 K) sortant du cryostat LHe permet d'estimer la puissance de chauffage. La tab. 4.2 résume les différentes propriétés des deux cryostats.

4.5.8 Isolation vibrationnelle

Le positionnement de la pointe par rapport à la surface doit être de l'ordre de $1 \cdot 10^{-12}$ m, ce qui nécessite une grande stabilité mécanique. La tête du bloc STM, la tête de balayage et l'échantillon (serré sur le bloc par la pince) sont construits de telle sorte à avoir une fréquence de résonance élevée. Lors des mesures, le bloc STM n'est lié à l'enceinte que par des ressorts, les fils de refroidissement et les connexions électriques. Le mouvement de cet oscillateur est

Volume des cryostats	LN ₂	5.2 l
	LHe	4 l
Température minimum	du bloc	10 K
	du tiroir	15 K
Puissance absorbée par les cryostats	LN ₂	15 W
	LHe bloc libre	50 mW (50 I _{gaz} /h)
	LHe bloc appuyé	200 mW (200 I _{gaz} /h)
Temps estimé entre 2 remplissages	LN ₂	30 h
	LHe bloc libre	65 h
	LHe bloc appuyé	16 h

TAB. 4.2: Propriétés du système de refroidissement

amorti par des aimants fixes (sect. 4.5.4).

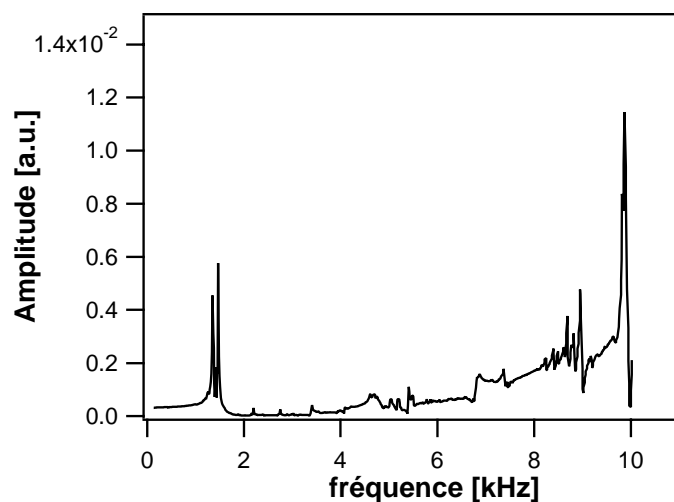


FIG. 4.24: Résonance du piézo central. Une tension sinusoïdale ($A = 1$ V) est appliquée sur l'électrode $x+$ et le signal est mesuré sur l'électrode z .

Pour éviter les vibrations dues à l'ébullition de l'azote liquide contenu dans le cryostat extérieur, il est possible de pomper le gaz dans le cryostat pour solidifier l'azote.

L'enceinte est posée sur une table de béton (1600 kg) soutenue par des pieds *Newport I-2000*. Un flux laminaire d'air dans les pieds isole et stabilise la table. La totalité des fils électriques et amenées de gaz sont ancrés à cette table pour éviter toutes transmissions de vibrations externes.

La fig. 4.24 montre les résonances du piézo central. Une tension sinusoïdale de 1 V d'amplitude est appliquée sur l'électrode $x+$, provoquant une oscillation du piézo. Cette oscillation est mesurée par la tension sur l'électrode z . Deux pics de résonance existent à ~ 1.5 kHz et le

deuxième pic important est à 10 kHz, largement au-dessus des fréquences des pompes.

4.5.9 Système de pompage

La pression dans la chambre ne doit pas excéder $1 \cdot 10^{-9}$ mbar pendant une mesure. Un système de pompage doit donc toujours être en action, sans pourtant être une source de vibration. C'est pourquoi une pompe ionique est utilisée (Type *Mecca* PIDG 1040, 1500 l/s). Cette pompe comprend en plus un pompage à sublimation de titane et une pompe cryogénique. La première phase de pompage ($P > 1 \cdot 10^{-7}$) se fait en couplant la chambre du STM à la chambre de transition.

Chapitre 5

Dépôts d'atomes d'or sur $\text{TiO}_2(110)$

5.1 Introduction

Ce chapitre est consacré au dépôt d'or atomique sur une surface de $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$. Cette surface est décrite et les expériences de ce type sont brièvement passées en revue. Nos différentes mesures sont ensuite présentées et l'effet de l'énergie d'impact est discuté.

Le but de ces dépôts est de mettre en évidence le rôle de l'énergie d'impact des atomes incidents sur l'évolution des atomes d'or sur la surface. Nous montrons que si les atomes d'or sont déposés à basse énergie (énergie thermique), ils se regroupent en "grandes" îles sur les marches atomiques. Déposés à plus haute énergie (appelé "dépôt énergétique"), les îles sont plus petites. Après un chauffage du système, la taille des îles augmente.

5.2 Caractérisation du $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$ (rutile)

Le lecteur est renvoyé à la sect. 2.6 pour une présentation plus générale du TiO_2 . Par la suite nous nous intéresserons uniquement à la surface (110) du rutile. C'est la surface la plus stable et ses mécanismes servent de modèle pour les autres surfaces de TiO_2 et d'autres oxydes [43]. Cette surface peut avoir deux structures principales :

- (1×1) : C'est la structure "naturelle", couramment étudiée et qui a été utilisée pour ce travail. Elle est décrite par la suite.
- (1×2) : Cette reconstruction est obtenue si la surface est fortement réduite, c'est-à-dire qu'il manque des atomes d'oxygène. Le modèle le plus réaliste expliquant cette reconstruction a été proposé par le groupe de Onishi [93,94]. Ce sont des doubles bandes de cations de Ti dans la direction [001]. Cette double bande contient deux atomes de Ti pour trois atomes de O, soit la même stoechiométrie que du Ti_2O_3 . Ces bandes apparaissent sur la surface (1×1) et sont facilement visibles par STM, car leur hauteur

correspond environ à celle d'une marche et ces bandes sont séparées de 13 \AA , soit deux fois plus que les rangées de O de la structure (1×1).

Il est possible d'invertir les structures par réduction (chauffage en absence d'oxygène) et par oxydation (chauffage en présence d'oxygène) [95].

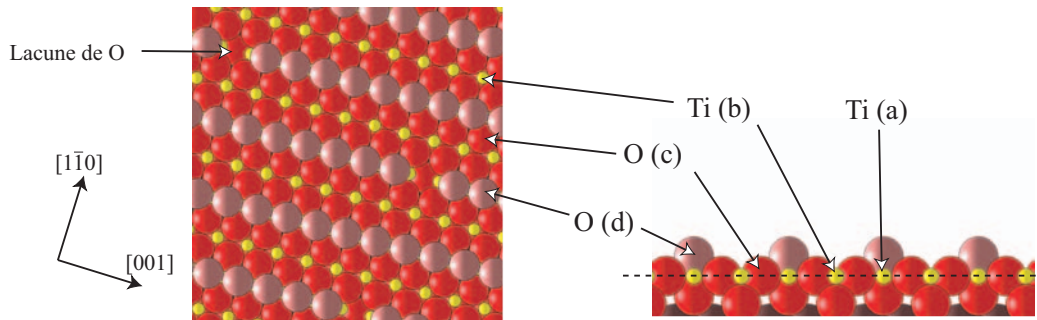


FIG. 5.1: Surface du $\text{TiO}_2(110)$ - (1×1) (rutile) vue du dessus et en coupe. On distingue les quatre types d'atomes (a) (b) (c) et (d) décrits dans le texte.

La fig. 5.1 illustre la structure (1×1). Elle est formée de rangées parallèles d'atomes de Ti et de O. Ces rangées d'atomes sont dirigées dans la direction $[001]$, et perpendiculaire à $[1\bar{1}0]$. Trois types d'atomes occupent un plan parallèle à la surface, représenté par un trait traitillé sur la figure.

- a) Les atomes de Ti coordonnés 6 fois (comme dans le solide).
- b) Les atomes de Ti coordonnés 5 fois (une liaison pendante) qui forment les rangées de Ti.
- c) Les atomes de O coordonnés 3 fois (comme dans le solide)

Les autres atomes de O forment le quatrième type (d) : ils sont au-dessus du plan principal (au-dessus des atomes de Ti) et ne sont coordonnés que 2 fois (1 liaison pendante). Ces atomes constituent les rangées d'oxygènes. Ils sont appelés "atomes de pont" ou "bridging atoms". La liaison manquante diminue leur adhésion et ils quittent facilement la surface lors d'un chauffage, créant des *lacunes d'oxygènes*. Ces lacunes sont les défauts les plus courants sur la surface et leur densité est comprise entre 1-15%. Ces défauts modifient la réactivité chimique et physique de la surface. Les paramètres de maille sont de 6.5 \AA et 2.95 \AA selon $[1\bar{1}0]$ et $[001]$ respectivement.

Par rapport à un métal, la surface du $\text{TiO}_2(110)$ contient relativement beaucoup de marches atomiques. Après un chauffage sous vide à plus de 800 K , la taille moyenne des terrasses varie selon $T^{1/4}$ [96]. Mais la température de chauffage est limitée par la reconstruction (1×2). Après un chauffage à 1000 K , la dimension des terrasses ne dépasse en général pas 400 \AA . La hauteur d'une marche est de 3.2 \AA et elles sont orientées principalement dans deux types de directions :

- $[001]$: même direction que les rangées. Certaines paraissent "lisses", d'autre "rugueuses", dépendant de leur reconstruction [97]
- $[1\bar{1}1]$ et $[1\bar{1}\bar{1}]$. Ces deux types de marches se rencontrent sur les rangées d'oxygènes.

5.2.1 Imagerie par STM

L'imagerie par STM nécessite un matériau conducteur, ce qui n'est pas le cas du rutile parfait. Mais s'il est réduit, il acquiert une conductivité suffisante (sect. 2.6). L'image obtenue dépend fortement des atomes adsorbés sur la pointe. On distingue principalement deux modes. Dans le premier, l'image obtenue correspond principalement à la topographie, c'est-à-dire que les rangées de O apparaissent plus hautes que les atomes de Ti. Pour le deuxième mode, la structure électronique prédomine et inverse les rangées de Ti et de O : les rangées de O paraissent plus basses que celles de Ti. De plus, les lacunes d'oxygènes sont clairement visibles sous forme de bosses. La fig. 5.2 illustre ce changement de mode pendant l'acquisition d'une image. Selon l'auteur, la partie supérieure de l'image correspond au premier mode : les lignes noires (basses) sont les rangées de Ti. La partie inférieure de l'image correspond au deuxième mode : les lignes noires sont les rangées de O et les lacunes de O apparaissent en blanc (bosses) [97].

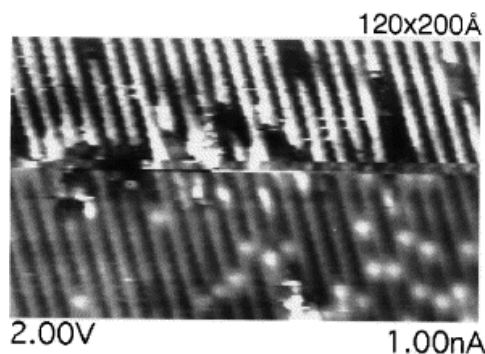


FIG. 5.2: Modification de la pointe créant un changement de l'image STM d'une surface $\text{TiO}_2(110)$. Sur le haut de l'image, les lignes noires (basses) correspondent à des atomes de Ti, tandis que sur le bas de l'image elles correspondent à des atomes de O. Les rangées d'oxygènes paraissent plus basses que le Ti et les points blancs (bosse) correspondent à des lacunes d'oxygènes. D'après [97]

5.3 Dépôts d'or sur $\text{TiO}_2(110)$ réalisés par d'autres groupes

Plusieurs groupes ont mené des expériences de dépôts d'or atomique [22, 25, 34, 39]. Elles montrent toutes que l'or se regroupe en îles tridimensionnelles pour un diamètre supérieur

à environ 20 Å. La croissance des îles d'or ressemble bien à celle d'un métal sur un oxyde (croissance de type Volmer-Weber, voir sect. 2.3).

Nous ne citons ici que les principales expériences et celles en rapport avec la suite du travail.

- Dépôt d'or atomique thermique et mesure par STM :
 - F. Besenbacher : relation entre les lacunes d'oxygènes et la diffusion de l'or déposé sur $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$ pour des températures de surface comprises entre 130 et 300 K [34].
 - W. Goodman : dépôt et recuit à 850 K. Les échantillons sont exposés à du O_2 et CO . L'activité catalytique est liée à la taille des îles et à leur caractère non-métallique [22] (voir fig. 2.7).
 - R. G. Egdell : évolution de la taille des îles en fonction de la température et temps des recuits [25].
 - M. Haruta : dépôt comparatif sur les reconstructions (1×1) et (1×2) [39].
- Dépôt de cations Au_1^+ :
 - S. L. Anderson : dépôt de 1 eV/atome et mesure de l'agglomération sans mesure STM, mais à l'aide de ISS¹, XPS² et TPD³ de CO [98] pour des températures de surface comprises entre 115 et 800 K.

Les résultats de ces différentes analyses seront développés et comparés à nos résultats par la suite.

5.4 Procédure expérimentale

Cette section s'applique au dépôt d'agrégats et n'est donc pas limitée au cas de Au_1^+ . Nous ne donnons ici que la procédure expérimentale des manipulations réalisées à Lausanne, valable pour tous les dépôts, sauf ceux de l'or thermique effectués à Aarhus. Les points principaux de la procédure effectuée à Aarhus sont similaires.

Pendant toute la durée de l'expérience, l'échantillon se trouve dans une chambre où la pression est inférieure à $1 \cdot 10^{-9}$ mbar. Le monocristal de TiO_2 , dont une face (110) est polie, est fourni par *MTI*. Il est placé sur le porte-échantillon présenté sous 4.3.1. Un thermocouple est fixé sur le cristal, sur la face opposée à la face polie.

¹Ion scattering spectroscopy

²X-ray photoelectron spectroscopy

³Temperature-programmed desorption

5.4.1 Préparation de la surface

Avant toute utilisation, le cristal doit être réduit pour augmenter sa conductivité électrique (sect. 4.3). Ceci est fait par chauffage sous vide à 900 K pendant 60 min dans la chambre de dépôt. Ce traitement donne une couleur bleutée au cristal, signe que sa conductivité a augmenté (sect. 2.6.4). Après ce traitement préliminaire, la surface doit être nettoyée par des cycles de pulvérisation et recuit. Un cycle correspond à un nettoyage pendant plusieurs heures par un jet focalisé⁴ de Ar^+ ayant une énergie de 800 eV sous un angle de 50° . Durant l'exposition au jet, l'échantillon est déplacé dans un plan parallèle à la surface, de manière à la nettoyer uniformément. L'échantillon est ensuite chauffé à une température de $T = 950$ K pendant 15 min. Ce temps comprend le temps d'augmentation de T , qui est limitée à 2 K/s pour éviter une trop grande différence de température entre le point de mesure et la surface. Ce chauffage a pour but la formation de grandes terrasses régulières. T ne doit pas être supérieur à 1000 K, ceci pour éviter la reconstruction (1×2) (sect. 5.2). Après refroidissement à température ambiante, la surface est prête pour être imagée par STM, ou pour un dépôt. En règle générale, une image STM est faite pour contrôler la propreté et l'état de la surface.

5.4.2 Dépôt et recuit

Les agrégats ou atomes déposés sont produits par la source d'agrégats dont les principaux points de mise en fonction peuvent être trouvés dans [82]. Le dépôt se déroule de la manière suivante :

- Le courant d'agrégats (ou d'atomes) est mesuré à l'aide de la cage de Faraday (sect. 4.3.2), placée à environ 5 mm de l'extrémité du quadrupôle. Pendant ce temps, la surface doit être hors du faisceau, ou sous un potentiel $U > 100$ V pour éviter que des agrégats ne s'y déposent.
- La cible de la source est mise à 0 V (le courant d'agrégat est donc nul), la cage de Faraday est retirée et la surface est placée à environ 5 mm de l'extrémité du quadrupôle. Le centre de la surface est alignée avec le centre du quadrupôle.
- L'échantillon est mis sous potentiel U_s , définissant l'énergie d'impact des agrégats, qui vaut :

$$E_{\text{cin}} = q(U_t - U_s) \pm \Delta E_0 \quad (5.1)$$

Où q est la charge de l'agrégat (positive dans notre cas), $U_t = 90$ V le potentiel de la cible de la source et $\Delta E_0 = 7.5$ eV la largeur de la distribution énergétique du faisceau d'agrégats (voir sect. 4.2). $U_s > 0 \iff E_{\text{cin}} < 90$ eV et $U_s < 0 \iff E_{\text{cin}} > 90$ eV.

⁴le diamètre du faisceau d'ions sur l'échantillon est d'environ 2 mm

- Le potentiel U_t est appliqué à la cible de la source pour produire un courant d'agrégats à la sortie du quadrupôle. Le dépôt est effectué pendant un temps t_{dep} .
- La source est arrêtée et remise en place. Le dépôt est terminé. La densité d'atomes d'or ρ_{dep} sur la surface est estimée par le courant I_{cl} et le temps de dépôt, la taille n , la charge q des agrégats et l'aire S exposée :

$$\rho_{dep} = \frac{qnt_{dep} I_{cl}}{S} \quad (5.2)$$

La surface S est la plus grande source d'erreur pour l'estimation de la densité, car le profil du faisceau d'agrégats n'est pas parfaitement connu.

La surface peut être transférée dans le STM, ou recuite à une température T_r . Dans ce cas un chauffage du porte-échantillon est effectué, analogue au recuit de préparation de la surface. L'augmentation de température est également limitée à 2 K/s et le temps pendant lequel la surface est à la température T_r est de 1 min. Après refroidissement, le porte-échantillon est transféré dans le STM.

5.4.3 Imagerie et analyses STM

Imagerie

Les mesures de la surface peuvent être faites à n'importe quelle étape de l'expérience, c'est-à-dire avant et après le dépôt et après le ou les chauffages. L'évolution est donc bien suivie et chaque étape est bien contrôlée. La chambre du STM est prévue pour être découplée du reste de l'installation et ainsi l'isoler des vibrations externes⁵. Mais cette opération nécessite la remise à l'air de la chambre de transfert (sect. 4.4) et le recouplage nécessite au moins 12 h de pompage. Ce qui implique que si un dépôt ou un chauffage de la surface doit être fait après l'acquisition d'images, le STM ne peut pas être découplé. Il en résulte une baisse de la résolution. Elle est néanmoins suffisante pour distinguer les particules d'or d'un diamètre $d \sim 20 \text{ \AA}$ et d'une hauteur $h \sim 3 \text{ \AA}$.

Le système étudié requiert des conditions particulières de balayage : le TiO₂, bien que rendu conducteur par réduction, reste un semi-conducteur. Ce qui signifie qu'un courant tunnel n'existe que si la tension appliquée entre la surface et la pointe (*bias*) est supérieure à 1 V, la surface étant positive et la pointe négative. De plus, les îles d'or sur le TiO₂ sont sensibles au passage de la pointe, il est donc nécessaire d'utiliser un courant tunnel peu élevé. Les conditions typiques pour toutes les mesures présentées dans ce travail sont :

$$\begin{cases} I = 0.15 \text{ nA} \\ U = 1.2 \text{ V, surface positive} \end{cases}$$

⁵Principalement celles des pompes turbo-moléculaires

Un exemple d'instabilité des îles est illustré par la fig. 6.8 au chap. 6.

Analyse des images STM et statistiques

Une image STM ne permet malheureusement pas de différencier l'or du TiO_2 . Seule une analyse comparative entre une surface propre et une surface recouverte d'or permet de définir ce qui en est. Nous verrons que l'or forme des îles sur la surface qui sont clairement distinguables, si elles sont suffisamment grandes. Mais les dimensions des îles mesurées ne correspondent pas exactement aux dimensions réelles. En effet, l'image est liée à la convolution de la pointe et de la surface, ce qui signifie que le diamètre d des îles dépend de la forme de la pointe, qui n'est pas totalement maîtrisable. Donc une même île paraîtra plus ou moins large suivant la forme de la pointe utilisée. L'erreur relative est d'autant plus grande que la particule est petite. Par contre, la hauteur h mesurée est moins dépendante de la forme de la pointe et est par conséquent plus proche de la hauteur réelle. Ces différentes situations sont représentées par la fig. 5.3.

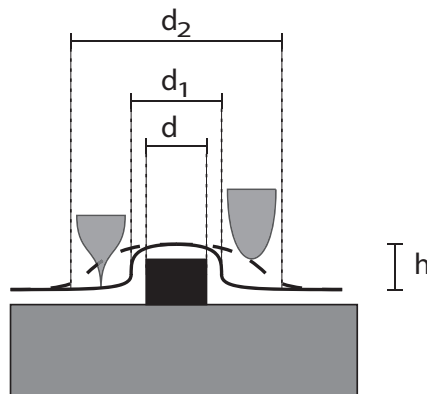


FIG. 5.3: Particule sur une surface et profil STM correspondant pour deux pointes différentes. d : diamètre de la particule. d_1 : diamètre mesuré par la pointe 1 (pointue). d_2 : diamètre mesuré par la pointe 2 (ronde). h : hauteur de la particule et hauteur mesurée par les deux pointes.

Les images sont analysées à l'aide d'un programme réalisés par R. Schaub fonctionnant avec le programme de traitement de données *Igor*. Les statistiques des dimensions des îles sont faites à l'aide de procédures fonctionnant également avec *Igor* développées spécifiquement pour cet usage.

Les analyses des images ont pour but d'isoler les particules d'or et de déterminer leurs dimensions⁶. Pour cela il est nécessaire de les détecter et de mesurer leur hauteur par rapport

⁶diamètre, hauteur maximale et volume

à un plan P parallèle à la surface et distant de d . Nous avons relevé que les plans atomiques de la surface n'excèdent pas 400 \AA (sect. 5.2), alors que les images STM sont supérieures à 1000 \AA . Ceci signifie qu'une image STM contient plusieurs plans atomiques et qu'il n'est pas possible de définir un seul plan P pour une image. Il est donc nécessaire d'abaisser tous les plans au même niveau. L'image "aplanie" représente alors un seul plan atomique supportant les îles. Les marches apparaissent sous forme de lignes plus hautes et plus basses que le plan. Un exemple d'une image "aplanie" est donné à la fig. 5.4.

La surface n'étant pas plate (les rangées d'oxygène et les défauts de surface sont visibles), il est nécessaire d'introduire une discrimination. La distance d_p entre la surface et le plan P est fixée à $d_p = h_{\text{th}} = 2 \text{ \AA}$. Tout ce qui n'apparaît pas plus haut que h_{th} n'est donc pas pris en compte dans les statistiques. C'est-à-dire que toutes les particules d'or telles que $h < h_{\text{th}}$ ne sont pas comptabilisées. Inversement, tous les défauts ou structures de la surface tels que $h \geq h_{\text{th}}$ sont comptabilisés. De telles structures sont visibles sur une surface propre. Leur densité varie selon la préparation de la surface et la résolution des images STM. Ainsi aucune certitude ne peut être établie sur la nature de ces îles. Par la suite, nous parlerons de trois types d'îles :

Très petites îles : $h < 2 \text{ \AA}$. Elles ne sont pas comptabilisées et peuvent représenter de l'or, de la pollution ou des défauts. La résolution du STM ne permet pas toujours de les distinguer.

Petites îles : $2 \leq h < 4 \text{ \AA}$. Elles sont comptabilisées et peuvent être également de l'or, de la pollution, ou des défauts.

Grandes îles : $h \geq 4 \text{ \AA}$. Elles sont comptabilisées et sont de l'or. En effet, la résolution du STM est suffisante pour les distinguer et elles ne sont pas présentes sur une surface qui n'a pas subi un dépôt d'or.

Pour obtenir une statistique fiable comprenant suffisamment d'îles, les résultats de plusieurs images sont mis en commun. Les statistiques présentées par la suite comprennent au minimum une centaine d'îles. Cette statistique permet de déterminer la quantité d'or présente par unité de surface. Elle est estimée par le volume des îles mesurées par STM et le volume d'un atome d'or. Ce dernier est défini par le volume occupé par un atome dans le solide⁷. Cette estimation peut être faussée par différents facteurs :

- La convolution de la pointe : le diamètre mesuré n'est pas la diamètre réel.
- La résolution du STM et la discrimination des analyses : l'île n'est pas comptabilisée si sa dimension est plus petite que la résolution du STM, ou si $h < h_{\text{th}}$.

⁷L'or cristallise dans un réseau CFC dont le paramètre de maille vaut : $a = 4.1 \text{ \AA}$. La maille contient 4 atomes et a un volume de : $V = a^3 = 69 \text{ \AA}^3$. On obtient un volume de 17.3 \AA^3 par atome.

- La création de défauts : les défauts créés par l'impact d'un agrégat (ou d'un atome) peuvent être visibles et paraître plus grands que la particule qui les a produits. La particule n'est pas forcément au même emplacement que les défauts.
- L'implantation : si l'or est dans ou sous la surface, il est invisible par STM.

5.5 Résultats

Cette section présente les expériences de dépôt d'atomes d'or neutres thermiques ($E_{\text{cin}} < 0.2 \text{ eV}$) et de cations Au_1^+ ($10 \text{ eV} < E_{\text{cin}} < 400 \text{ eV}$) sur une surface de $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$. La sect. 5.5.4 reprend les points principaux des dépôts et une influence de l'énergie d'impact sur la mobilité des atomes déposés y est mise en évidence. Cette section se veut descriptive, comportant l'esquisse d'un modèle de diffusion de l'or sur la surface présenté à la sect. 6.5 après le présentation de dépôts d'agrégats.

5.5.1 Au_1 déposé à énergie thermique

Ces expériences ont été réalisées par le groupe de F. Besenbacher à Aarhus. De l'or est déposé sur une surface de $\text{TiO}_2(110)$ par un évaporateur (*Oxford Applied Research*). La calibration⁸ est déterminée par un dépôt d'or sur une surface de $\text{Ni}(111)$ à 300 K [99]. Le flux est de l'ordre de $0.01 \text{ ML} \cdot \text{min}^{-1}$, où 1 ML est définie par la surface de $\text{Au}(111)$, soit $1.39 \cdot 10^{15} \frac{\text{atomes}}{\text{cm}^2}$. Lors du dépôt, la surface est à 300 K. Elle est ensuite recuite successivement jusqu'à 900 K. Des mesures STM sont faites après chaque étape. L'énergie d'impact des atomes est estimée par la température d'évaporation de l'or, soit $E_{\text{Cin}} \sim 0.2 \text{ eV}$.

La fig. 5.4 montre une suite d'images STM d'une surface après un dépôt de 0.03 ML et après des recuits successifs à 800 K et 900 K. Lors du dépôt et de la prise des images STM, la surface est à température ambiante. Les atomes sont adsorbés sur la surface aléatoirement et si la diffusion était nulle nous devrions les observer à leur point d'impact, uniformément répartis. Ceci n'est pas le cas, puisque à 300 K déjà, les atomes se regroupent, formant des îles, ce qui correspond à ce qui a déjà été observé par d'autres groupes [22,25,40,39]. La diffusion d'atomes ou d'agrégats n'est donc pas négligeable. Les lacunes d'oxygène sont visibles sur toutes les images.

La fig. 5.5 montre les distributions des îles en fonction de leur diamètre d et hauteur h pour les différentes images STM de la fig. 5.4. La relation entre le diamètre et la hauteur des îles est discuté à la section suivante. A 300 K, les distributions ne montrent pas de maxima bien marqués, mais une taille maximale des îles ($h_{\text{max}} = 15 \text{ \AA}$). Après recuit à 800 K, la

⁸détermination du flux

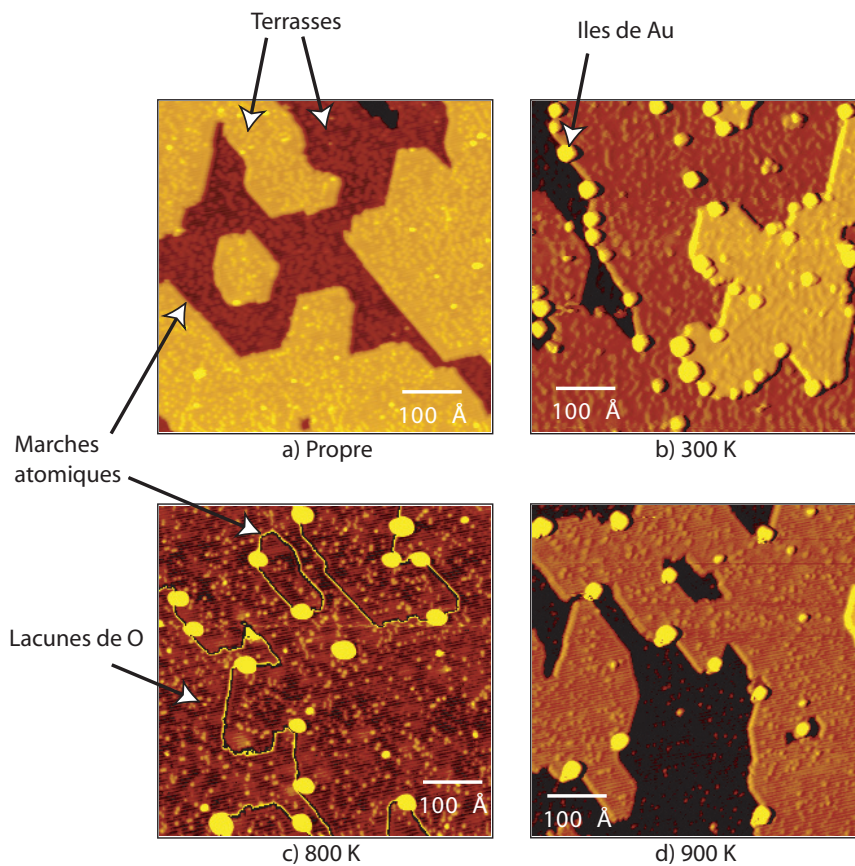


FIG. 5.4: Images STM d'une surface de $\text{TiO}_2(110)$. a) Propre. b) Après dépôt de 0.03 ML d'or thermique. c) Après recuit à 800 K. d) Après recuit à 900 K. Toutes les images ont été obtenues à 300 K, $U = 1.2$ V, $I = 0.1$ nA. L'image de la surface après recuit à 800 K (c) est une image "aplanie" : les plans atomiques sont alignés à une même hauteur. Les marches atomiques apparaissent sous forme de lignes.

distribution montre deux maxima : l'un correspond aux petites îles ($d = 15$ Å et $h = 4$ Å), l'autre correspond aux grandes îles ($d = 35$ Å et $h = 11$ Å). Il est malheureusement difficile d'affirmer que toutes les petites îles sont de l'or, car elles sont aussi visibles avant le dépôt et peuvent donc être assimilées à de la pollution ou des défauts de surface. Mais même si elles sont nombreuses, leur volume total est faible par rapport aux grandes îles, ce qui signifie que la majorité des atomes d'or se trouvent dans les grandes îles. L'estimation du nombre d'atomes d'or par unité de surface est présentée par la fig. 5.11.

Un recuit à 900 K provoque l'augmentation de la taille des grandes îles, mais pas des petites. En fait la densité des petites îles ne varie que très peu durant toute l'expérience, ce qui laisse supposer qu'elles ne sont pas de l'or. Les dimensions moyennes $\langle d \rangle$ et $\langle h \rangle$ sont des fonctions croissantes de T_r , comme le montre les fig. 5.9 et 5.10.

Avant et après les recuits, une grande partie des atomes d'or se trouvent dans des îles dont

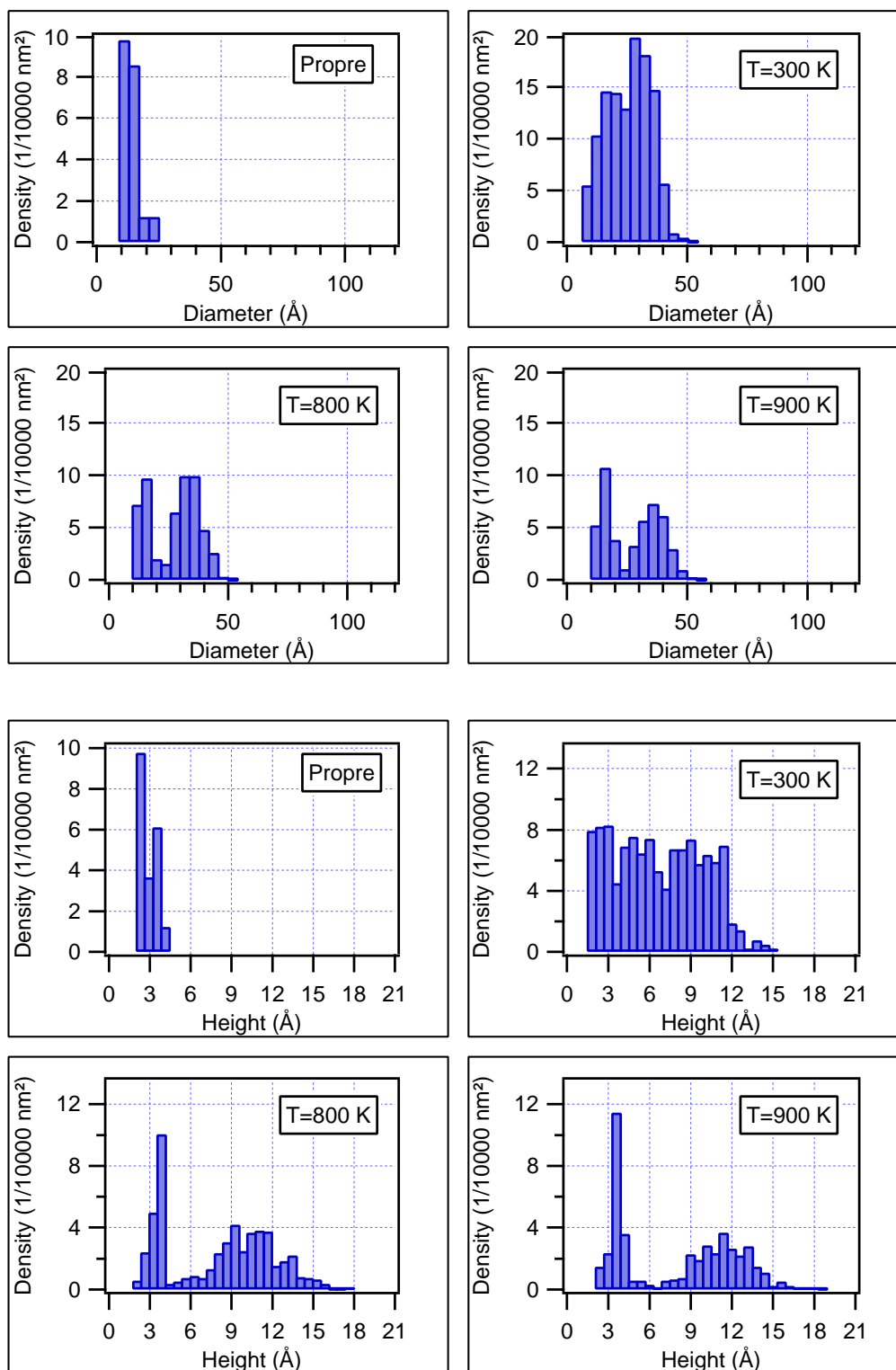


FIG. 5.5: Distribution des îles en fonction de leur diamètre et hauteur, correspondant aux images STM de la fig. 5.4

la dimension est supérieure au maximum d'activité catalytique mesuré par M. Valden, qui est d'environ 25 Å de diamètre [22] (voir fig. 2.7). Ceci implique que les atomes d'or déposés thermiquement ne sont pas distribués sur la surface de façon optimale pour la catalyse du CO. De plus, les recuits provoquent la disparition des îles de ce diamètre optimal, rendant le système encore moins efficace.

On pourrait être tenté de croire que si plus d'or était déposé sur la surface, alors l'activité catalytique serait augmentée. Mais cela est faux, car d'après la fig. 5.13, la taille des îles est augmentée, provoquant une diminution de l'activité catalytique [22].

Relation entre hauteur et diamètre des îles

Une relation entre h et d (mesurée par STM) pour des îles de plus de 6 Å de haut (tridimensionnel) est, selon C.E.J. Mitchel [25] :

$$h(d) = \alpha(d - d_0) \quad \text{avec} \quad \alpha = 0.48 \quad \text{et} \quad d_0 = 16.7 \text{ \AA} \quad (5.3)$$

Nos mesures sont en accord avec cette relation pour $d \geq 20 \text{ \AA}$, comme le montre la fig. 5.9. Pour des diamètres plus petits, les incertitudes de mesures ne permettent pas de définir une relation. Néanmoins, nous observons que : $d < 20 \text{ \AA} \iff h \leq 3 \text{ \AA}$.

h et d étant liés par la même fonction pour tous les types de dépôts, il ne sera pas nécessaire de parler des deux valeurs. Nous avons vu (sect. 5.4) que l'erreur de mesure sur d est plus grande que sur h . Ainsi, nous ne parlerons dès lors plus que de h . Nous perdons ainsi une information sur les petites îles mais cette perte n'est pas énorme, car les incertitudes (dues à la convolution de la pointe) pour les diamètres de ces îles peuvent atteindre 25-100% dans cette gamme de taille. Elles ne permettent par conséquent pas de faire clairement la distinction entre une île de 15 et 10 Å de diamètre par exemple.

Emplacement des îles

Quel que soit le recuit, plus de 90% des grandes îles ($h > 4 \text{ \AA}$) se situent sur les marches atomiques (voir fig. 5.14). Comme une marche est le lieu de brisure d'un plan atomique, les atomes qui la composent ont donc des liaisons pendantes qui peuvent être des lieux de stabilisation pour des atomes adsorbés sur la surface. Rappelons que selon des calculs, les grandes particules d'or auraient une très faible énergie de liaison avec la surface parfaite, mais que les lacunes d'oxygène pourraient aider à les fixer [35,36] (voir sect. 2.4). Ces lacunes sont peut-être responsables de la fixation des petites îles qui ne sont pas sur les marches.

A l'échelle du temps des mesures⁹, le système paraît statique. La durée du dépôt est également dans cette même échelle de temps (plusieurs minutes). Nous pouvons donc supposer

⁹plusieurs minutes à plusieurs heures

que les temps de diffusion des atomes d'or de leur point d'impact à leur point de stabilisation sont beaucoup plus courts.

Bien que les processus qui amènent les atomes déposés aléatoirement sur la surface à une marche atomique ne peuvent pas être déterminés par ces expériences, plusieurs scénarios sont envisageables :

- Adsorption directement sur une marche. La probabilité est faible ($\sim 1\%$).
- Un atome déposé n'est pas stabilisé par la surface et diffuse jusqu'à ce qu'il se fasse capturer par une marche, qu'il ne quittera pas. Seule une diffusion le long de cette dernière est alors possible. Avant d'atteindre la marche, l'atome peut former un dimère avec un autre atome rencontré sur son chemin. Le dimère formé diffuse à son tour.
- Selon E. Wahlström et N. Lopez, ces lacunes peuvent stabiliser des atomes d'or [34,36]. Une lacune stabiliserait 3-5 atomes. Leur forte densité (1-15%) empêcherait donc une partie des atomes d'atteindre directement une marche. Cependant, si trop d'atomes s'ajoutent, l'or diffuse jusqu'à récolter suffisamment d'autres lacunes pour se stabiliser. L'ajout d'atomes supplémentaires déstabilise une nouvelle fois l'île et le processus continue jusqu'à ce que l'or atteigne une marche. Si la surface contient plus de lacunes que d'or déposé (ce qui est le cas pour nos dépôts), ce modèle n'explique pas la formation de grandes îles. Les lacunes devraient bloquer chaque atome et empêcher la diffusion. Le processus réel n'est donc pas si simple et il faut tenir compte de la mobilité des lacunes [37].

Un recuit à plus de 500 K a pour effet d'augmenter la mobilité de l'or, des atomes de TiO_2 et des lacunes. Il est donc probable que l'or qui était sur les terrasses se déplace jusqu'à une marche et y reste.

5.5.2 Au_1^+ déposé à 50 eV

Des cations d'or (0.03 ML) sont déposés sur la surface $\text{TiO}_2(110)$ à 50 eV. Comparativement à un dépôt thermique, l'énergie est environ 200 fois plus élevée. On s'attend donc à un comportement différent de l'or sur la surface, se traduisant par des distributions de tailles d'îles différentes, car les atomes ont une probabilité non nulle de modifier la surface et créer des défauts qui les stabiliseraient.

La fig. 5.6 montre, comme dans le cas de l'or thermique, une succession d'images STM de la même surface avant et après dépôt et après un recuit à 800 K. Les distributions de hauteur des îles se trouvent sur la même figure. Après le dépôt, on observe des îles regroupant plusieurs dizaines d'atomes ($h_{\text{max}} = 9 \text{ \AA}$). Après un recuit à 800 K, les atomes se regroupent en îles plus grandes ($h_{\text{max}} = 13 \text{ \AA}$).

Contrairement aux dépôts thermiques, la distribution de h après le dépôt (300 K) est dé-

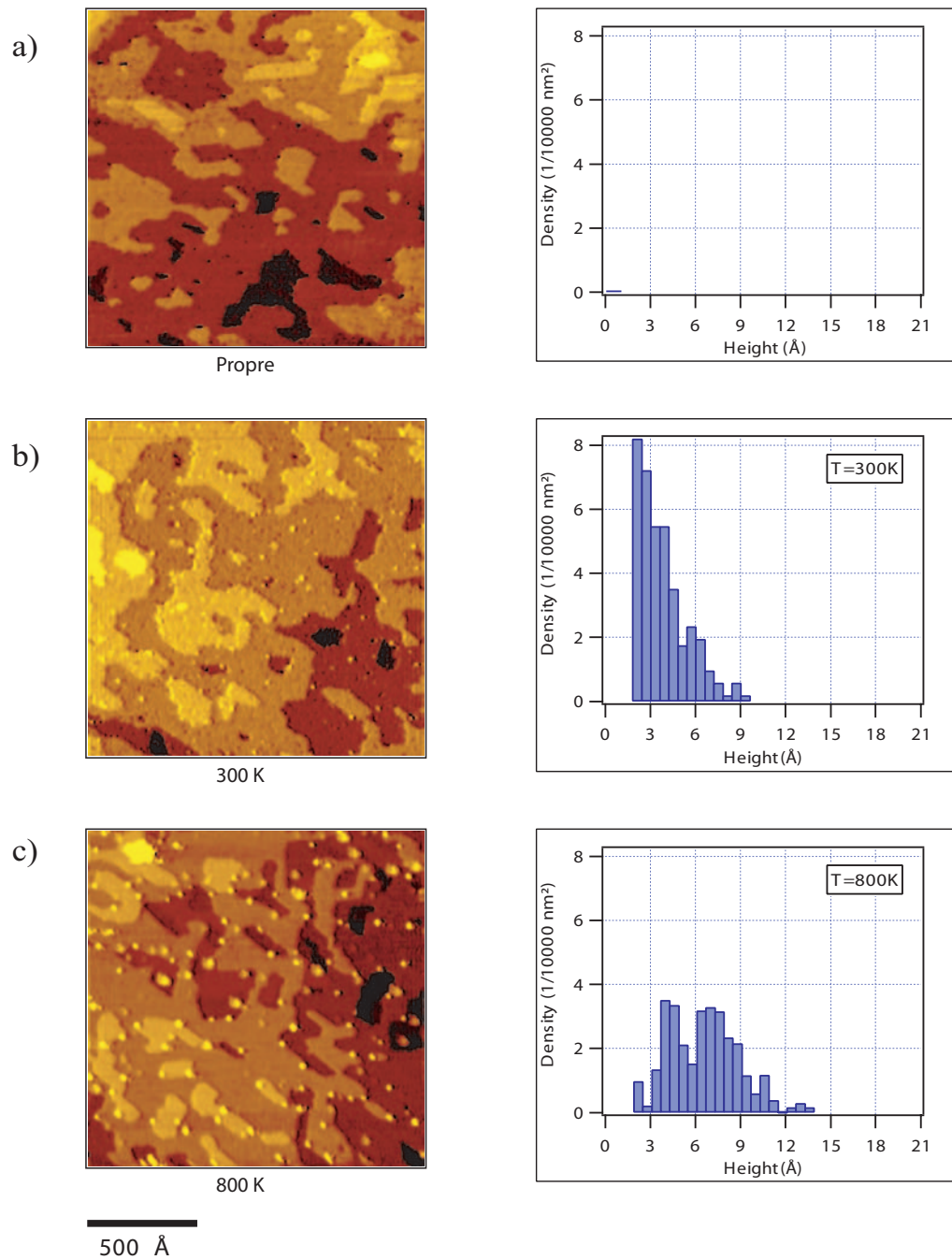


FIG. 5.6: Images STM d'une surface de $\text{TiO}_2(110)$ et distribution de hauteur des îles. a) Propre b) Après dépôt de 0.03 ML d' Au_1^+ à 50 eV. c) Après recuit à 800 K. Toutes les images ont été obtenues à 300 K, $U = 1.2$ V et $I = 0.15$ nA

croissante et a un maximum pour les îles les plus petites ($h = 2$ Å). Ce qui laisse supposer qu'une quantité non négligeable d'îles (d'or) ne sont pas prises en compte dans l'analyse ($h < h_{\text{th}}$). Ces îles ne contiennent pas plus de dix atomes d'or, probablement même qu'un seul. La hauteur moyenne h_{moy} est donc probablement inférieure à celle définie par la distri-

bution, qui est de 3.8 \AA . Les îles obtenues avant le chauffage sont donc en moyenne beaucoup plus petites que pour le dépôt thermique.

La présence de grandes îles montre que des atomes ne sont pas stabilisés et diffusent comme dans le cas d'un dépôt thermique. Comment expliquer l'existence simultanée de petites et de grandes îles ? L'hypothèse suivante peut être formulée, illustrée par la fig. 6.14 au chap. 6. Les atomes atteignent la surface avec une énergie d'environ 50 eV et peuvent créer des défauts sur la surface. Ces défauts peuvent bloquer des atomes les empêchant de diffuser. D'où la présence (invisible mais supposée par la forme de la distribution) de très petites bosses. Tous les défauts créés ne sont pas forcément identiques et certains ne stabilisent pas les atomes qui peuvent alors diffuser et se recombinaient avec d'autres atomes fixes pour former des îles.

Le recuit a pour effet de donner suffisamment d'énergie aux îles et atomes pour les libérer de leur point d'attache et les faire diffuser. Le processus est alors semblable au recuit après un dépôt thermique. Le résultat est effectivement semblable, comme le montre les images STM et les histogrammes (fig. 5.4, 5.5 et 5.6). La majorité des îles ont une hauteur $h > 6 \text{ \AA}$.

Relation entre diamètre et hauteur

Comme dans le cas de l'or thermique, la relation $h(d)$ est cohérente avec la relation 5.3, comme le montre la fig. 5.9.

Emplacement des îles

Après le dépôt, le faible nombre de grandes îles ne permet pas de faire une statistique fiable. Néanmoins, plus de la moitié des grandes îles se situent sur les marches. Après le recuit, le résultat est similaire au dépôt thermique : plus de 80% de ces îles se trouvent sur les marches (voir fig. 5.14).

5.5.3 Au_1^+ déposé à 150 eV et 400 eV

Des cations d'or (0.03 ML) sont déposés sur la surface $\text{TiO}_2(110)$. Cette section présente deux dépôts : l'un avec des cations ayant une énergie de 150 eV, l'autre de 400 eV.

La fig. 5.7 représente la distribution de hauteur des îles d'après des mesures STM. Les deux expériences montrent des résultats similaires. Après le dépôt, la majorité des îles sont petites ($h < 4 \text{ \AA}$). Comme dans le cas du dépôt à 50 eV, la distribution de h est décroissante ce qui laisse supposer qu'une grande partie de l'or est invisible. Il n'est pas possible de déterminer si ces bosses sont assimilables à de l'or ou à des défauts créés par l'impact. Les atomes peuvent être implantés dans, ou sous la surface, mais le désordre créé peut être observable.

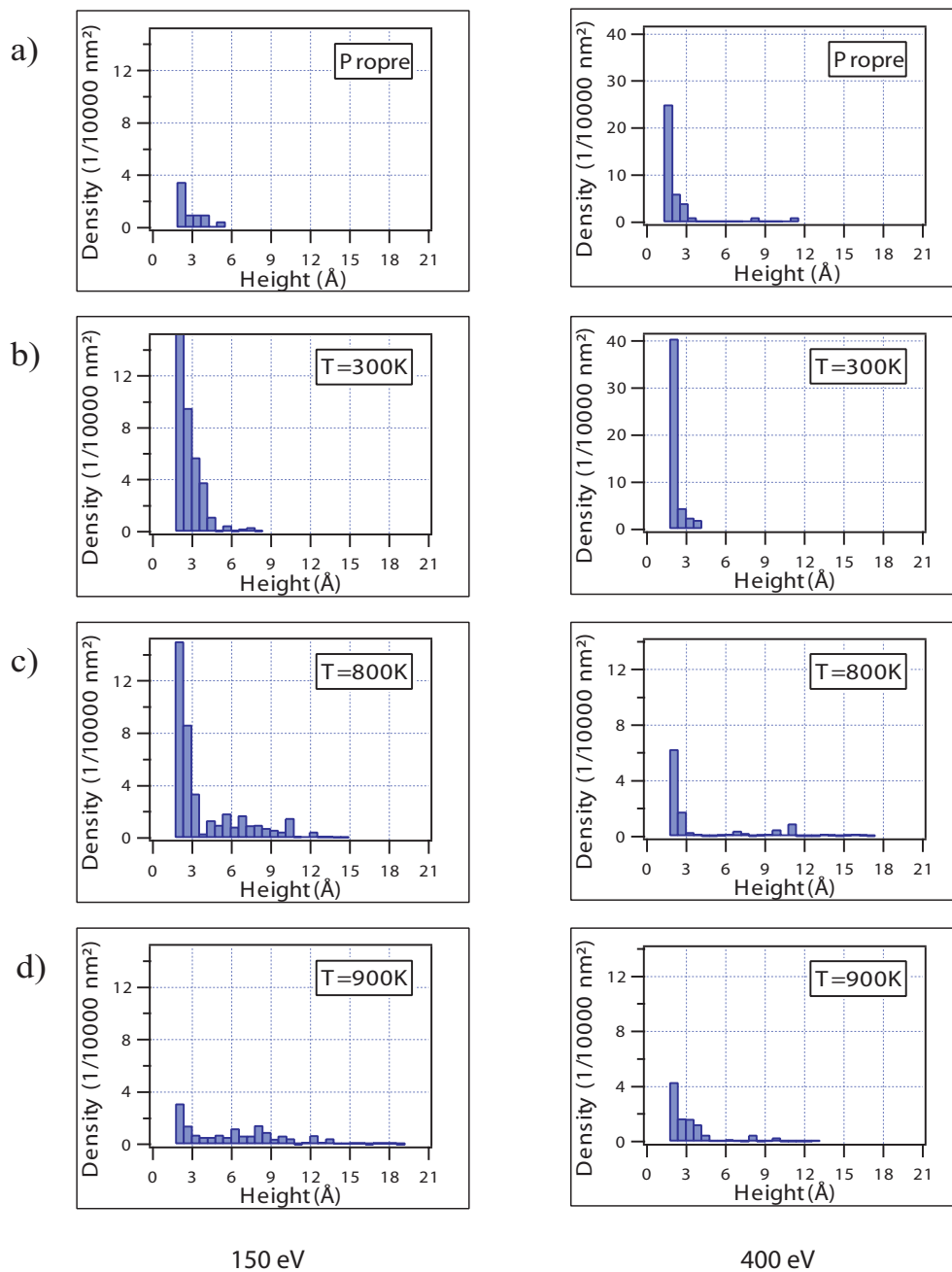


FIG. 5.7: Distribution des îles en fonction de leur hauteur, pour les dépôts à 150 et 400 eV. a) Avant dépôt. b) Après dépôt (0.03 ML). c) Recuit à 800 K. d) Recuit à 900 K.

La quasi absence de grandes îles, par opposition à un dépôt à plus basse énergie, montre que les atomes d'or sont bloqués par des défauts créés par les impacts. Leur présence est démontrée par les images obtenues après recuit.

Les recuits successifs à 600, 700, 800 et 900 K provoquent la "libération" des atomes d'or qui se regroupent en îles visibles. Il reste néanmoins une quantité non négligeable de petites

îles et le nombre total d'atomes comptés est plus faible que le nombre d'atomes déposés, comme le montre la fig. 5.12.

Après un recuit à 900 K du dépôt à 400 eV, des trous apparaissent sur la surface, visibles à la fig. 5.8. Au-dessus de 800 K, les mouvements des atomes de la surface ne peuvent pas être négligés. C'est en effet dans cette gamme de température (800-1000 K) que la surface est préparée après un nettoyage par pulvérisation. Les plans atomiques ne peuvent pas être considérés comme fixes et les trous visibles après le recuit à 900 K sont probablement dus à la reconstruction des défauts créés par les atomes d'or. Un recuit de plus longue durée aurait sans doute pour effet de faire disparaître ces trous.

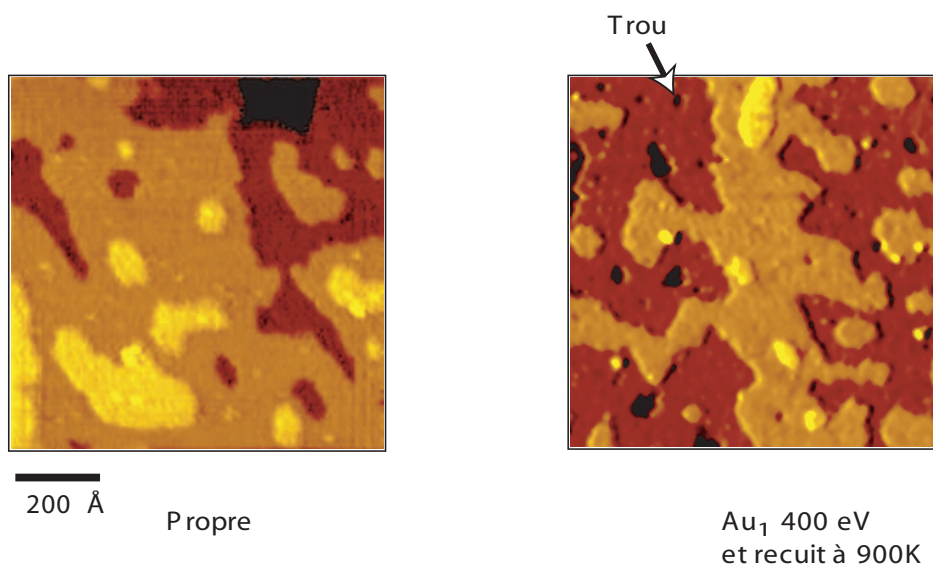


FIG. 5.8: Images STM d'une surface de TiO₂(110), propre et après dépôt de 0.03 ML d'Au₁⁺ à 400 eV et recuit à 900 K pendant 1 min. Les images ont été obtenues à 300 K, $U = 1.2$ V, $I = 0.5$ nA .

Relation entre diamètre et hauteur

La relation entre la hauteur et le diamètre des îles est semblable aux autres dépôts, comme le montre la fig. 5.9

Emplacement des îles

Après recuit, la majorité des grandes îles se trouvent sur les marches (voir fig. 5.14), comme pour les dépôts à plus basses énergies. Le processus de diffusion (après libération des atomes) est donc probablement semblable.

5.5.4 Effet de l'énergie d'impact

Relation entre h et d

Quel que soit le dépôt, la section horizontale des îles d'or apparaît comme étant approximativement un cercle. Les îles n'ont donc pas d'orientations préférées et un diamètre d peut être défini. Les coupes verticales (profils STM) sont régulières. Aucune face ou structure cristallographique n'a pu être mise en évidence. La hauteur h de l'île est donc définie par la hauteur du point le plus éloigné du plan horizontal. Pour tous les dépôts réalisés, avant ou après recuit, la relation entre h et d est la même et est en accord avec l'éq. 5.3, représentée par une droite sur la fig. 5.9. Ceci montre que l'énergie de dépôt des atomes n'a pas d'influence visible sur la morphologie des îles.

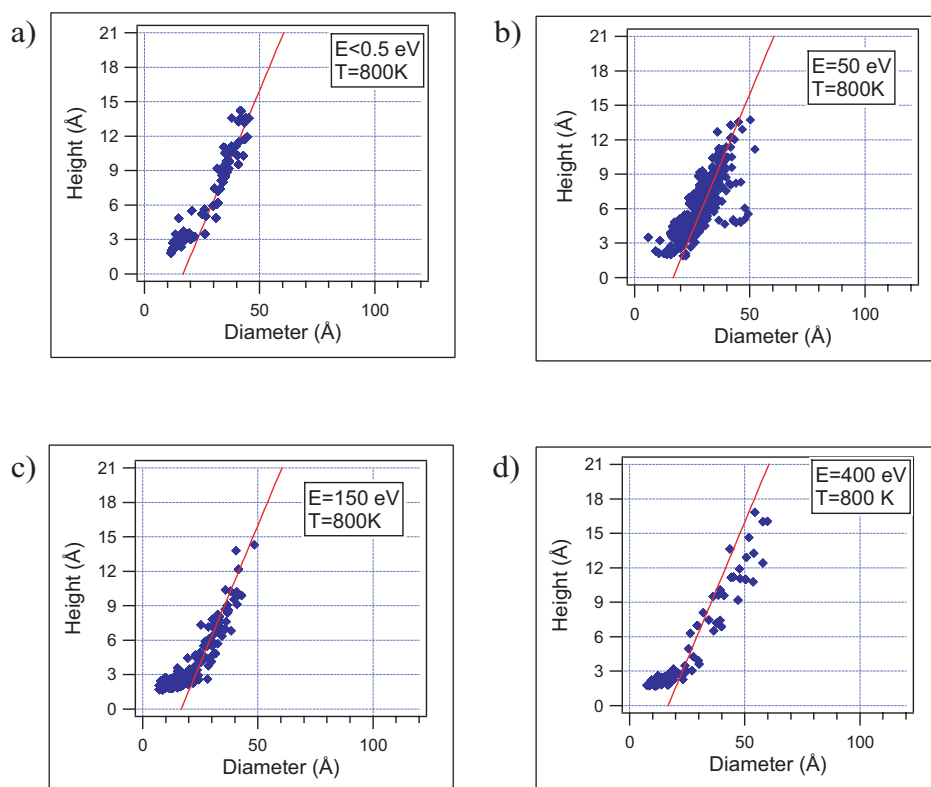


FIG. 5.9: Relation entre h et d mesurée par STM pour plusieurs dépôts après recuit à 800 K. La droite correspond à l'éq. 5.3. a) Dépôt thermique. b) $E = 50$ eV. c) $E = 150$ eV. d) $E = 400$ eV.

Comportement de h avec la température de recuit

Les mesures STM obtenues ne fournissent pas toute l'information sur l'emplacement de l'or déposé car nous n'avons pas d'information sur ces très petites îles ($h < 2 \text{ \AA}$). La détermi-

nation de valeurs moyennes s'avère donc très délicate. Nous avons néanmoins tenté l'exercice en ne considérant pas les très petites îles. Les valeurs réelles des hauteurs moyennes sont donc probablement inférieures à celles présentées ici.

La fig. 5.10 représente l'évolution de la hauteur moyenne $h_{moy}(T_r)$ et maximale $h_{max}(T_r)$ des îles d'or en fonction de la température de recuit T_r . La valeur moyenne est approximative, car non seulement les distributions ne tiennent pas compte de toutes les îles, mais en plus elles tiennent compte de bosses qui ne sont pas de l'or. Malgré ces incertitudes, on constate un net effet de l'énergie d'impact.

- A 300 K, on note une différence entre les dépôts énergétiques et thermiques, surtout visible dans les distributions (fig. 5.5 et 5.6). En effet, les atomes déposés à énergie thermique forment de grandes îles ($h_{moy} = 7 \text{ \AA}$), tandis qu'un dépôt énergétique donne un $h_{moy} < 5 \text{ \AA}$. Un dépôt à 2000 eV conduit à un $h_{moy} < 3 \text{ \AA}$. Il n'y a probablement aucune diffusion d'or sur la surface. Cet effet est aussi visible pour la hauteur maximum. En effet, pour un dépôt thermique $h_{max} = 14 \text{ \AA}$ contre 3 \AA pour un dépôt à 2000 eV.
- Après un recuit à 800 K, h_{moy} et h_{max} sont les deux plus grands ou égaux pour tous les dépôts mais ont un comportement différent. A l'exception du dépôt à 2000 eV, $h_{max} \cong 15 \text{ \AA}$ indépendamment de l'énergie d'impact, tandis que h_{moy} est décroissant avec l'énergie. Ce qui signifie probablement que le recuit permet à une partie des atomes fixés de bouger et de se rencontrer pour former des îles dont $h \cong 14 \text{ \AA}$. Mais plus l'énergie d'impact est élevée, plus la proportion d'atomes libérés est faible, ce qui diminue la valeur de h_{moy} . Pour le dépôt à 2000 eV, les atomes sont trop implantés et le recuit n'a aucun effet.

Densité d'atomes sur la surface

La méthode de mesure du nombre d'atomes d'or par unité de surface a été introduite à la sect. 5.4.3. Rappelons que la mesure de la densité ρ ne peut se rapprocher de la densité réelle que si les îles sont suffisamment grandes : elles doivent être visibles et le volume mesuré par STM doit être proche du volume réel. A cause de la convolution de la pointe, le volume mesuré est supérieur au volume réel. D'après la taille des îles et l'estimation de la convolution¹⁰, on s'attend à mesurer des volumes supérieurs d'un facteur compris entre 1.4 et 3 par rapport au volume réel. On se rend compte que l'estimation du nombre d'atomes est sujette à une très grande incertitude, surtout si les îles sont petites. Nous montrerons à la section suivante que cette mesure a néanmoins un sens car la hauteur des îles dépend directement de la quantité d'or mesurée après un recuit.

La fig. 5.11 représente l'évolution de $\rho(T_r)$ en fonction de la température de recuit T_r pour

¹⁰estimée par la "largeur" apparente des marches atomiques

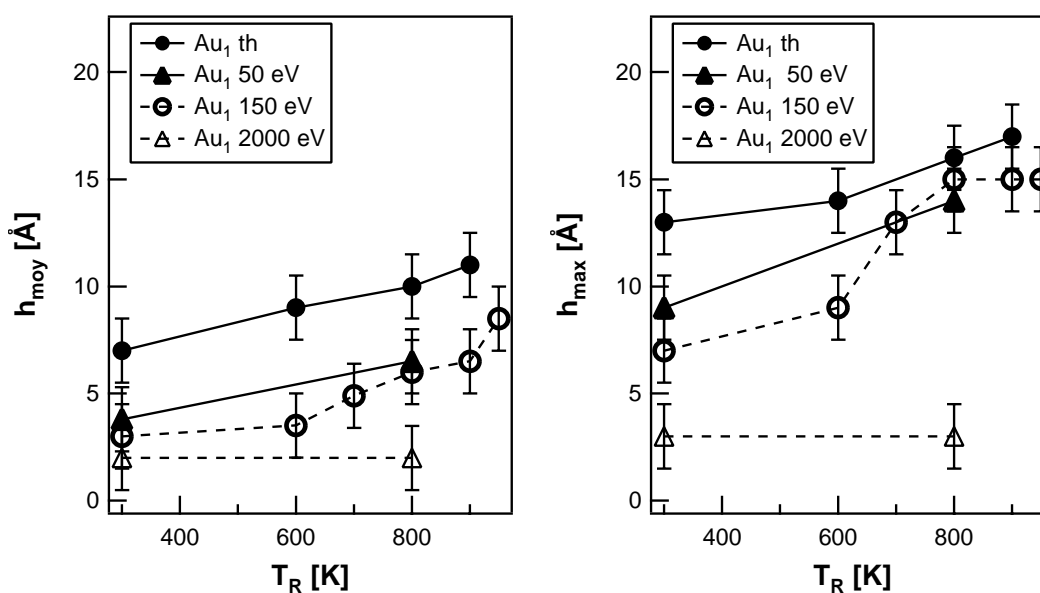


FIG. 5.10: Evolution de la hauteur moyenne $h_{\text{moy}}(T_r)$ et maximale $h_{\text{max}}(T_r)$ des îles pour différents dépôts de 0.03 ML d'or à différentes énergies d'impact : thermique (th), 50 eV, 150 eV, 2000 eV

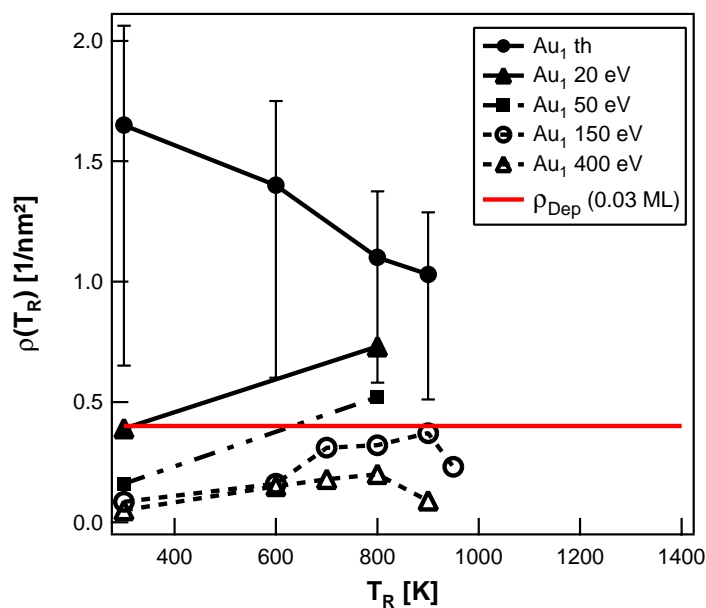


FIG. 5.11: Densité d'atomes visible par STM sur la surface pour des dépôts de 0.03 ML, équivalents à 0.4 atome par nm². Pour une plus grande clarté, seules les barres d'erreurs du dépôt thermique sont représentées.

cinq dépôts : énergie thermique, 20 eV, 50 eV, 150 eV et 400 eV. Pour les cinq cas, 0.03 ML ont été déposés, ce qui correspond à 0.4 atome par nm². Cette densité est notée ρ_{dep} .

Pour ce dépôt, $\rho(T_r)$ est décroissant et $\rho(800 \text{ K}) \cong 1$ par nm². Néanmoins, les incertitudes nous permettent de dire que $\rho(800 \text{ K})$ peut être constant. Cette décroissance est certainement

associée à l'augmentation de taille des îles avec T_r , entraînant une mesure plus proche de la réalité, mais cependant supérieure (convolution de la pointe). Avant le recuit, les îles sont nombreuses et petites. L'erreur de mesure du volume de chacune est grande et elle se reporte sur la mesure totale. On constate que la valeur attendue (dépôt de 0.03 ML) n'est pas comprise dans les barres d'erreur. Cela peut provenir soit d'une incertitude de dépôt, soit du fait que l'erreur liée à la convolution est plus grande que celle estimée.

Les dépôts à plus hautes énergies montrent un comportement opposé : $\rho(T_r)$ est une fonction croissante. Nous avons vu précédemment qu'avant le recuit, une certaine quantité d'or n'est pas comptabilisée car elle compose des îles très petites. Après chauffage, une partie de cet or est libéré, formant de grandes îles. Malgré la grande incertitude sur $\rho(800 K)$, nous pouvons considérer cette valeur comme représentative, car l'incertitude provient d'une erreur systématique. $\rho(800 K)$ devrait alors être liée aux nombres d'atomes qui ne sont pas restés à leur point d'impact.

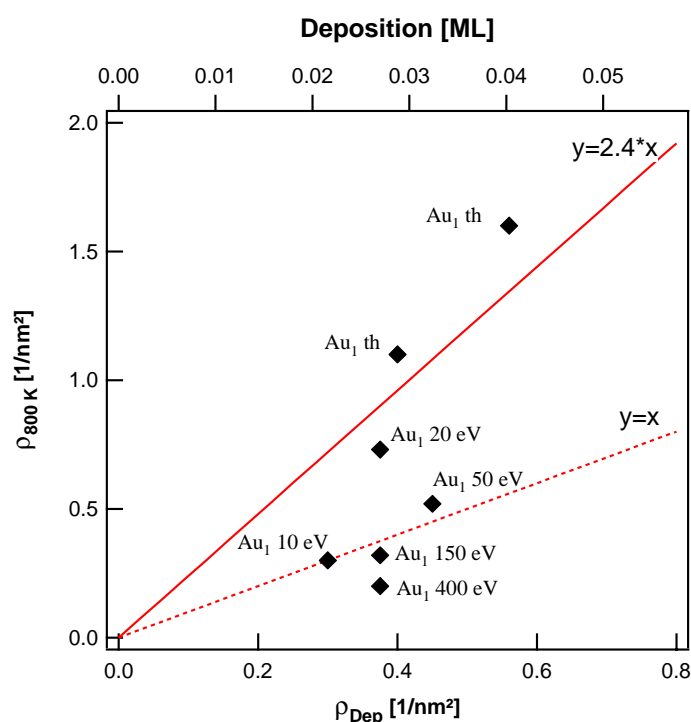


FIG. 5.12: Relation entre la densité d'atomes déposés ρ_{dep} et mesurée $\rho_{800 K}$ par STM pour différents dépôts d'or atomique : thermique (th), 10 eV, 20 eV, 50 eV, 150 eV

La fig. 5.12 représente $\rho(800 K) = \rho_{800 K}$ en fonction de ρ_{dep} pour différents dépôts d'or atomique : thermique, 10 eV, 20 eV, 50 eV, 150 eV et 400 eV. La droite pleine provient de la fig. 6.10 et la droite en pointillé est la fonction $y(x) = x$

Ces mesures seules ne permettent pas de tirer une conclusion convaincante, mais le lecteur est renvoyé à la fig. 6.10 au chap. 6 où les points de la fig. 5.12 sont comparés à d'autres dépôts

d'agrégats. On constate alors que les points représentant les dépôts d'agrégats et les dépôts thermiques sont proches d'une droite d'équation

$$\rho_{800\text{K}}(\rho_{\text{dep}}) = \alpha \rho_{\text{dep}} \quad \text{avec} \quad \alpha = 2.4 \quad (5.4)$$

Cette droite est représentée sur les fig. 5.12 et 6.10.

Idéalement, nous devrions mesurer par STM la densité qui a été déposée, ce qui correspondrait à $\alpha = 1$, mais nous obtenons $\alpha = 2.4 \neq 1$. Cette différence peut être expliquée de plusieurs manières :

- Erreur d'estimation de la densité déposée : pour les dépôts énergétiques, une erreur systématique est envisageable, car l'aire de dépôt n'est pas connue avec précision, elle est comprise entre 10 et 20 nm^2 (sect. 5.4.2). Une erreur d'un facteur 2 est à prendre en compte. Par contre, pour les dépôts thermiques, la densité est connue avec précision (sect. 5.5.1). Cette explication n'est donc pas satisfaisante, puisque les points correspondant aux dépôts thermiques se trouvent proches de la droite d'éq. (5.4).
- Erreur de mesure due à la convolution de la pointe : c'est l'explication la plus plausible. Elle peut dépasser un facteur 2 pour de petites îles.

Sur la fig. 5.12, on constate que mis à part les points de Au_1 th et Au_1 20 eV, les points sont largement en-dessous de la droite, ce qui montre que l'on mesure moins d'or que ce qui a été déposé. Les dépôts concernés sont pour les énergies : 10 eV, 50 eV, 150 eV et 400 eV. Nous avons dit que $\rho(800\text{K})$ représente la densité d'atomes qui ont été déposés sur la surface et libérés de leur point d'impact. Donc, pour 150 eV et 400 eV, on peut supposer que les atomes implantés pendant le dépôt ne sont pas libérés par le recuit à 800 K. Cette explication pourrait également s'appliquer au dépôt de 50 eV. Mais d'autres hypothèses sont possibles, valables également pour le dépôt à 10 eV. Pour une certaine gamme d'énergie, il est possible que les atomes soient réfléchis par la surface et n'y restent pas. Ainsi seule une portion des atomes présents dans le jet restent sur la surface et constituent des îles. Une dernière hypothèse, liée à l'implantation à basse énergie, est développée plus loin.

Nous allons montrer que les dimensions (hauteur et diamètre) des îles sont des fonctions de $\rho_{800\text{K}}$, ce qui est cohérent avec l'idée que $\rho_{800\text{K}}$ représente la densité d'atomes d'or qui ont diffusé sur la surface.

Taille des îles en fonction de la quantité d'or déposé, après recuit à 800 K

La fig. 5.13 illustre les hauteurs moyennes h_{moy} et maximales h_{max} des îles en fonction de la densité d'atomes estimée par STM $\rho_{800\text{K}}$ après un recuit à 800 K pour différents dépôts ($E_{\text{max}} = 400\text{ eV}$). D'après la section précédente, cette valeur $\rho_{800\text{K}}$ serait environ deux fois plus grande que la densité réelle d'atomes. Pour h_{moy} et h_{max} , on observe une relation

croissante avec $\rho_{800\text{ K}}$. Ces relations sont semblables avec des dépôts d'agrégats, comme le montre la fig. 6.11, visible au chapitre suivant. Ceci montre, que si $\rho_{800\text{ K}}$ est bien une mesure de la densité d'atomes qui ont été libres sur la surface avant de former des îles, la morphologie des îles contenant plus d'un atome après recuit à 800 K ne dépend pas directement de l'énergie du dépôt.

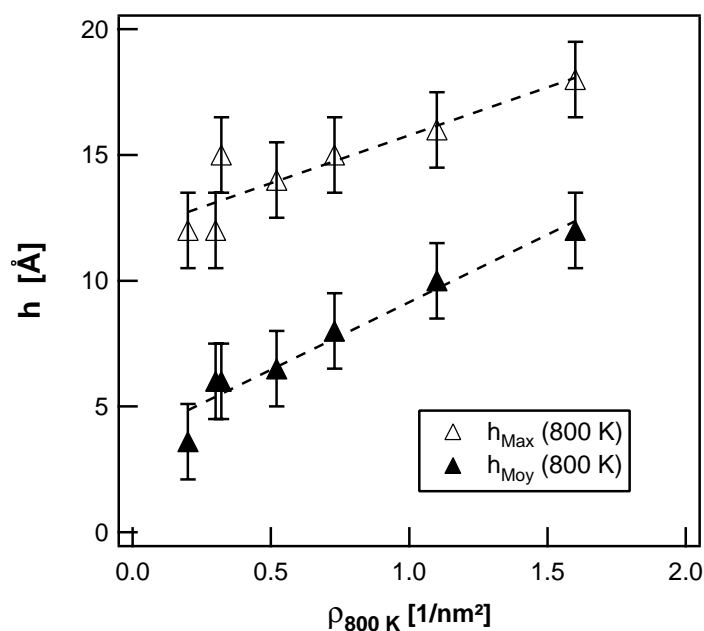


FIG. 5.13: Evolution des hauteurs moyennes h_{moy} et hauteurs maximales h_{max} des îles d'or en fonction de la densité d'atomes d'or mesurée par STM après un recuit de 800 K $\rho_{800\text{ K}}$ pour différents dépôts

Emplacement des îles

L'emplacement des grandes îles est déterminé par les images STM. Nous différencions les îles qui se trouvent sur une marche des îles qui ne s'y trouvent pas. Cette mesure donne une indication sur la densité de défauts sur une terrasse susceptible de stabiliser l'or et sur l'historique de la diffusion des atomes déposés. La mesure ne tient compte que des grandes îles ($h > 4 \text{\AA}$), car comme mentionné précédemment (sect. 5.4.3), ces îles sont visibles dans tous les cas et sont certainement assimilables à de l'or. Une mesure semblable sur les îles plus petites ne peut pas être suffisamment précise pour en tirer des conclusions.

La fig. 5.14 montre la proportion P des grandes îles sur les marches atomiques pour quatre type de dépôts : thermique (th), 50 eV, 150 eV et 400 eV.

Avant le recuit, on constate un effet de l'énergie d'impact : dans le cas d'un dépôt énergétique, $\sim 40\%$ des grandes îles sont sur les marches, alors que pour un dépôt thermique, plus

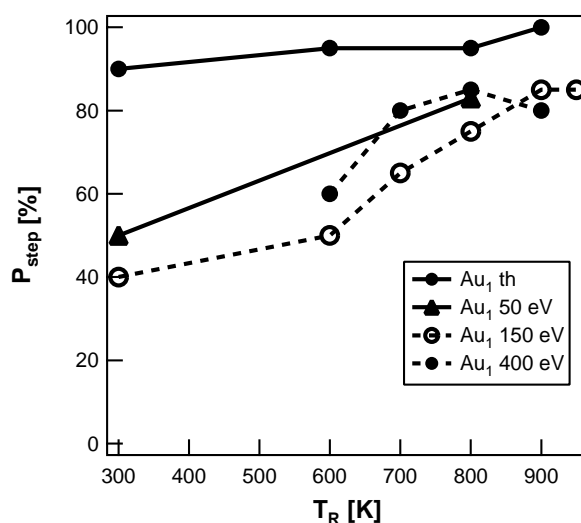


FIG. 5.14: Proportion P_{step} de grandes îles ($h > 4 \text{ \AA}$) qui se trouvent sur les marches atomiques pour des dépôts de 0.03 ML d'or d'énergies d'impact différentes.

de 90 % s'y trouvent. Cette différence est expliquée par la création de défauts qui sont des points de nucléation des îles. Dans le cas d'un dépôt énergétique, des défauts sont créés pendant le dépôt, permettant de stabiliser des grandes îles sur les plans atomiques. La probabilité qu'un atome ou une île diffusant sur la surface atteigne une marche est donc plus faible que si la surface n'a pas de défauts. Cette probabilité diminue pendant le dépôt avec l'augmentation de la densité de défauts.

Après un recuit à 800 K, on observe pour tous les cas une augmentation de la proportion d'îles sur les marches, supérieure à 70 %. Le recuit a pour effet de libérer les atomes ou les îles fixées sur les plans atomiques, provoquant la diffusion de l'or sur la surface, comme lors d'un dépôt thermique.

Ces mesures peuvent être comparées avec celles réalisées récemment par S. Lee (voir sect. 5.3) [98]. Ils ont déposé des cations Au^+ avec une énergie de 1 eV et ils observent par ISS et XPS, que les atomes ne diffusent que très peu et se fixent aux lacunes d'oxygène à température ambiante. Malheureusement aucune mesure STM ne permet de vérifier l'état de la surface. L'énergie de dépôt (1 eV) est légèrement supérieure à celle d'un dépôt thermique et largement inférieure à nos dépôts (10-400 eV). On s'attend donc à ce que leur dépôt soit semblable à un dépôt thermique, mais ce n'est visiblement pas le cas. Ils n'observent pas d'agglomération des atomes, et par conséquent très peu de diffusion à 300 K. L'agglomération n'est observée qu'au dessus de 450 K.

Ce comportement est clairement différent d'un dépôt thermique et semble également différent de nos mesures, qui montrent un nombre non négligeable d'îles formées de plusieurs atomes déjà à 300 K.

Si ces résultats s'avèrent être exacts, cela impliquerait que les atomes peuvent être plus facilement bloqués à faible énergie d'impact ($E \cong 1$ eV). Le "blocage" ne serait donc pas une fonction monotone de cette énergie. Un tel comportement pourrait expliquer pourquoi après un dépôt à 10 eV (la plus faible énergie que nous avons utilisée), la densité d'atomes est plus petite que ce qui est attendu.

5.5.5 Efficacité catalytique supposée des échantillons

Aucune expérience de catalyse sur les différents échantillons n'a été réalisée, nous en sommes donc réduits à faire des suppositions. L'activité catalytique A qui nous intéresse est l'activité par atome d'or déposé. Admettons que seule la taille des particules d'or définit leur activité catalytique pour l'oxydation du CO et que cet effet est lié à la taille selon la fig. 2.7. Alors la surface la plus active doit être celle où l'or est réparti en îles "idéales" dont la taille est : 30 ± 10 Å de diamètre et 6 ± 3 Å de haut selon la fig. 5.9.

Le système doit être rendu plus stable par un recuit. En effet, nous pouvons supposer que si l'échantillon est exposé à du CO, O₂ ou d'autres gaz, les agrégats risquent de diffuser. Un recuit de la surface permet d'obtenir des îles probablement plus stables face à une exposition de gaz (ou liquide) ou à une augmentation de température.

Selon nos résultats et ces hypothèses, les dépôts d'atomes ne permettent pas d'obtenir des systèmes ayant une activité catalytique maximale pour les raisons suivantes :

- Un dépôt thermique (>0.03 ML) donne des îles trop grandes. Seule une minorité d'atomes forment des îles "idéales". Un dépôt plus élevé provoque une augmentation de la taille des îles, donc une diminution de A . Un recuit du système empire le résultat, car les îles "idéales" disparaissent au profit de plus grandes comme le montre la fig. 5.5.
- Un dépôt à énergie plus élevée permet de concentrer les atomes dans des îles plus petites, mais une énergie trop élevée provoque l'implantation des atomes dans la surface et empêche le regroupement. Ces atomes peuvent être libérés par un recuit, mais les îles qui en résultent sont également trop grandes.
- Après un recuit, la majorité des grandes îles se situent sur les marches, ce qui montre que la surface n'a pas assez de points d'attaches pour stabiliser les îles. Cette observation a un impact direct sur la densité des îles : un dépôt d'atomes d'or ne permet pas d'obtenir une grande densité d'îles de tailles idéales.

Il semble donc que les îles "idéales" ne sont pas les plus stables et elles sont toujours accompagnées d'îles plus grandes et plus petites, la plus petite étant l'atome.

Plusieurs solutions peuvent être imaginées pour augmenter la densité des îles "idéales" sur la surface :

- Dépôt sur une surface TiO₂(110)-(1 × 2). Cette reconstruction pourrait diminuer la dif-

fusion. Cela a été fait par Y. Maeda [39]. Ils ont effectivement observé des îles plus petites et plus denses pour un dépôt sur cette surface que sur $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$

- Création de défauts par pulvérisation avant le dépôt. Ce procédé risque d'être inefficace, vu que les défauts créés par des atomes d'or énergétiques ne suffisent pas à empêcher la formation de trop grandes îles.
- Dépôt d'agrégats. La diffusion de l'or sur la surface peut être fortement liée à la taille des îles qui diffusent. Il se peut donc que si l'or n'est pas déposé atome par atome, mais en bloc, la diffusion soit fortement limitée et que de grandes îles se forment à n'importe quel point de la surface. C'est le sujet du chapitre suivant.

Chapitre 6

Dépôts de Au_n^+ sur $\text{TiO}_2(110)$

6.1 Introduction

Ce chapitre est consacré au dépôt d'or sous forme de petits agrégats Au_n^+ , $2 \leq n \leq 9$ sur une surface de $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$. Cette surface est décrite sous 5.2. La procédure expérimentale ainsi que les analyses des images STM et statistiques sont identiques à celles appliquées pour le dépôt d'atomes, présentées sous 5.4 et ne sont pas répétées ici. La surface est étudiée par STM et la distribution en taille des agrégats, leur morphologie et leur emplacement sur la surface sont déterminés. Les agrégats d'or sont plus "mous" que la surface de TiO_2 qui est "dure". Le rapport R défini à la sect. 2.1 est donc plus petit que 1 et on ne s'attend pas à ce que les agrégats pénètrent profondément sous la surface. Les résultats devraient différer d'un dépôt d'atomes à même énergie d'impact, si les processus de diffusion et de stabilisation sont liés à la taille d'origine des agrégats déposés sur la surface. Les résultats principaux sont présentés, puis comparés à un modèle de comportement de l'or sur la surface, que nous proposons.

6.2 Caractérisation des agrégats Au_n^q

Cette section présente la structure des petits¹ agrégats d'or libres à $T = 0$ K et supportés par une surface dans un cas précis (Au_8 sur MgO). Malheureusement, ces structures ne sont probablement pas celles des agrégats produits par notre source ni des agrégats déposés sur le TiO_2 . En effet, nos agrégats sont "chauds", c'est-à-dire proches de leur point d'évaporation. Les structures des agrégats en vol sont donc nombreuses et probablement éloignées des structures à $T = 0$ K. Et une fois déposé sur la surface, l'exemple de Au_8 sur MgO montre que la surface a une influence sur la forme des agrégats.

¹ $n \leq 13$

Ces dernières années, plusieurs études théoriques (DFT²) et expérimentales ont été réalisées pour déterminer la structure de l'état fondamental³ des petits agrégats d'or isolés ($n < 20$). Étonnamment, ces agrégats sont plans jusqu'à une taille N où les agrégats de Cu et Ag sont tri-dimensionnels. Ce comportement est lié à un effet relativiste des électrons de valences $5d^{10}6s^1$. Les tailles N de transition entre les structures 2D et 3D pour les agrégats neutres et chargés sont :

- Au_n^- : $N = 12$ selon des calculs [100, 101] et expérimentalement [100, 102].
- Au_n : d'après des calculs, $N = 7$ selon U. Landman et al. [103] et $N = 11$ selon E. M. Fernandez [101].
- Au_n^+ : $N = 7$ selon des calculs [101] et des mesures de mobilité [104].

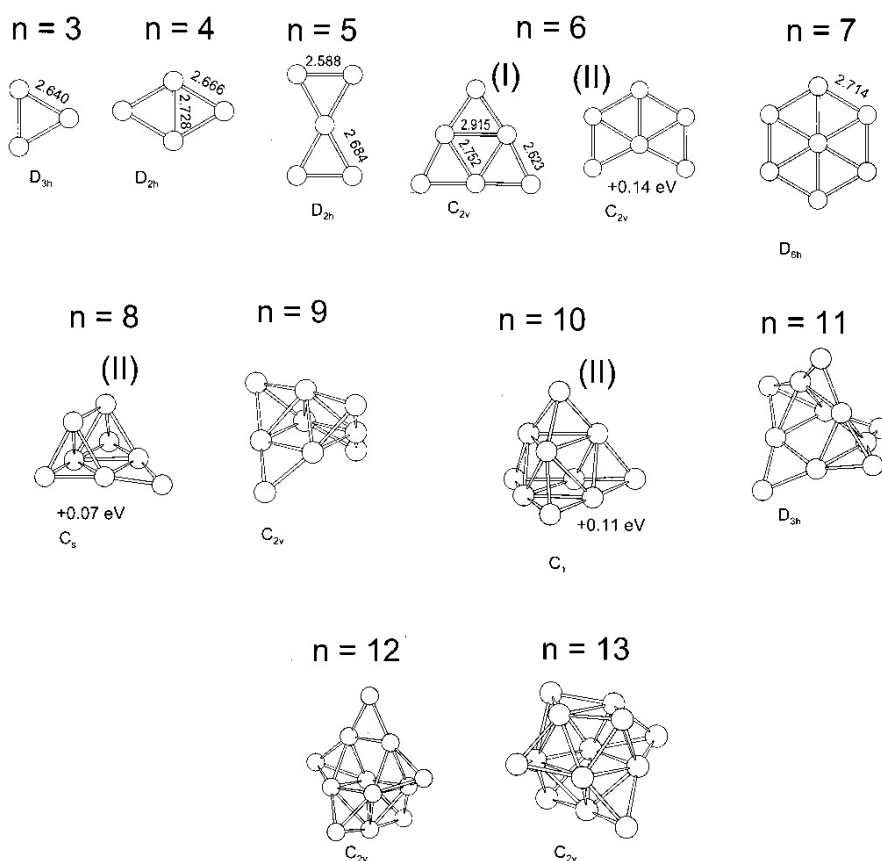


FIG. 6.1: Représentations des états fondamentaux de Au_n^+ ($n = 3 - 13$) déterminés par des calculs DFT et observés expérimentalement. Pour $n = 8$ et $n = 10$, les structures observées ne coïncident pas avec l'état fondamental calculé par DFT, mais ont une énergie supérieure de 0.07 eV et 0.11 eV respectivement. Adapté de [104].

La fig. 6.1 représente les états fondamentaux de Au_n^+ , $n = 3 - 13$. Ils sont tridimensionnels

²Density Functional Theory

³état de plus faible énergie

pour $n \geq 8$. Mis à part $n = 8$ et $n = 10$, les structures déterminées par DFT correspondent à celles observées expérimentalement⁴ [104]. Pour Au_8^+ et Au_{10}^+ , les états fondamentaux calculés sont plans et leur énergie est inférieure de 0.07 eV et 0.11 eV respectivement par rapport aux structures présentées.

Les études mentionnées précédemment ne donnent que la structure des agrégats isolés. Une fois déposé sur une surface, leur structure peut être modifiée par l'interaction avec la surface. C'est le cas notamment de Au_8 déposé sur la surface $\text{MgO}(001)$ riche en lacunes de O (*F-center*). Les agrégats sont adsorbés par ces défauts avec une énergie de liaison d'environ 5.6 eV. Cette forte liaison définit leur forme et leur charge : ils sont tridimensionnels et partiellement chargés négativement [16, 105].

6.3 Résultats

Cette section présente les dépôts d'agrégats d'or positivement chargés de taille $n = 3, 7, 9$ sur une surface de $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$. La gamme d'énergie s'étend de 20 à 4500 eV. Une influence de l'énergie d'impact sur la mobilité des atomes déposés est mise en évidence.

6.3.1 Dépôt de Au_3^+ et Au_9^+ à basse énergie (50 eV)

Des dépôts distincts de Au_3^+ et Au_9^+ ont été réalisés. La quantité d'or déposée est de 0.03 ML⁵. L'échantillon a ensuite été recuit à $T_r = 800$ K.

La fig. 6.2 représente des images STM d'une surface $\text{TiO}_2(110)$ propre, après dépôt (300 K) et après un recuit à 800 K. Sur la figure (d), les rangées de O et de Ti sont visibles, ainsi que des îles d'or. Après le dépôt, on constate l'apparition d'îles ayant en moyenne 20 Å de diamètre et 4 Å de haut. Les plus petites pourraient contenir 9 atomes et donc être chacune un agrégat déposé. La présence de grandes îles (contenant plusieurs dizaines d'atomes) montrent qu'une partie des atomes déposés ont diffusé (seul ou en groupe) sur la surface et se sont joints à d'autres atomes pour former ces grandes îles.

La fig. 6.3 représente les distributions des îles en fonction de leur hauteur h pour le dépôt de Au_3^+ et de Au_9^+ . On constate une grande similitude entre les deux, avant et après recuit. Avant le dépôt, des petites îles, qui ne sont pas de l'or mais probablement de la pollution, sont visibles. Cette pollution reste présente tout au long de l'expérience et se retrouve donc dans les distributions suivantes.

Après le dépôt, les distributions sont décroissantes, avec $h_{max} \cong 9$ Å, mais rappelons que les bosses de moins de 2 Å de haut ne sont pas comptabilisées (sect. 5.4.3) et n'apparaissent

⁴mesures de mobilité

⁵1 ML correspond à la densité de la surface $\text{Au}(111)$ soit $1.39 \cdot 10^{15}$ atomes/cm²

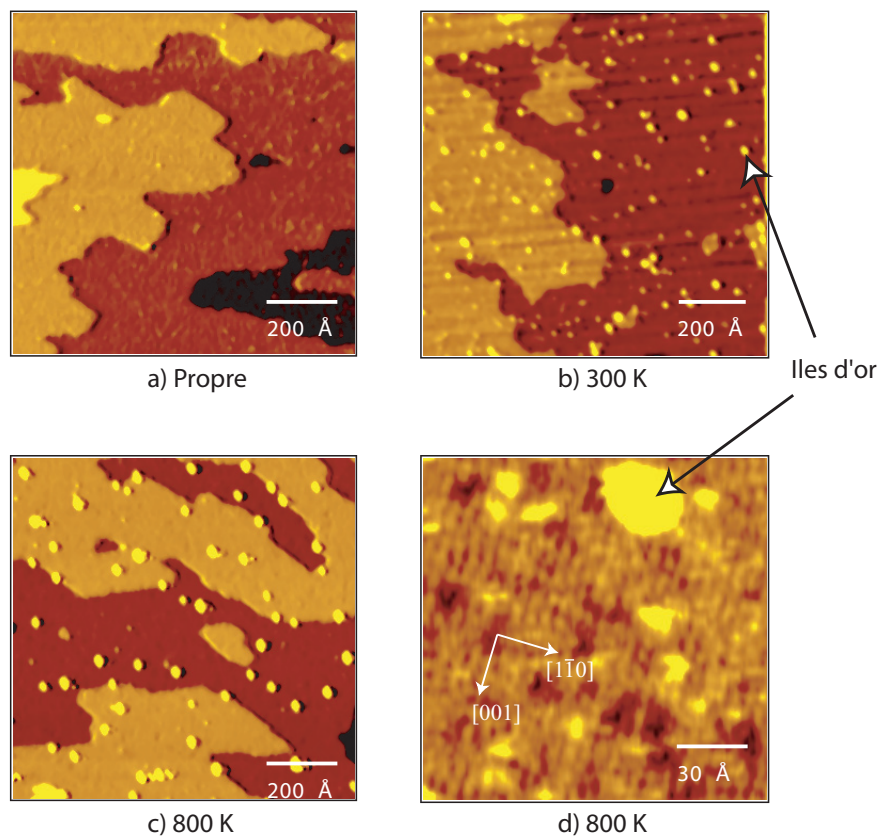


FIG. 6.2: Image STM d'une surface de $TiO_2(110)$. a) Propre. b) Après dépôt de 0.03 ML de Au_9^+ . c) Après recuit à 800 K. d) Détail de (c), Les rangées de O et de Ti sont visibles selon la direction [001]. Les petites bosses visibles ont un diamètre d'environ 10 Å et peuvent être des agrégats déposés Au_9 . Toutes les images ont été obtenues à 300 K, $U = 1.2$ V, $I = 0.15$ nA.

donc pas sur les histogrammes. Ce qui laisse supposer que le maximum de la fonction de distribution n'est pas visible sur les graphiques, mais correspond à un h compris entre 0 et 2 Å. Une quantité non négligeable d'or échappe donc aux analyses.

Le recuit provoque une nette augmentation de la taille des îles. Les distributions sont doubles : la première composante correspond à de petites îles ($h < 4$ Å) et la deuxième à des îles de 9 Å de haut en moyenne. Cette deuxième composante correspond certainement à de l'or, car ces îles ne sont pas visibles sans dépôt. Par contre, la valeur de la première composante dépend fortement de la résolution du STM, qui n'est pas constante tout au long de l'expérience. Ainsi, rien ne permet de différencier les défauts visibles sur une surface propre et l'or, pour des îles de cette taille (sect. 5.4.3).

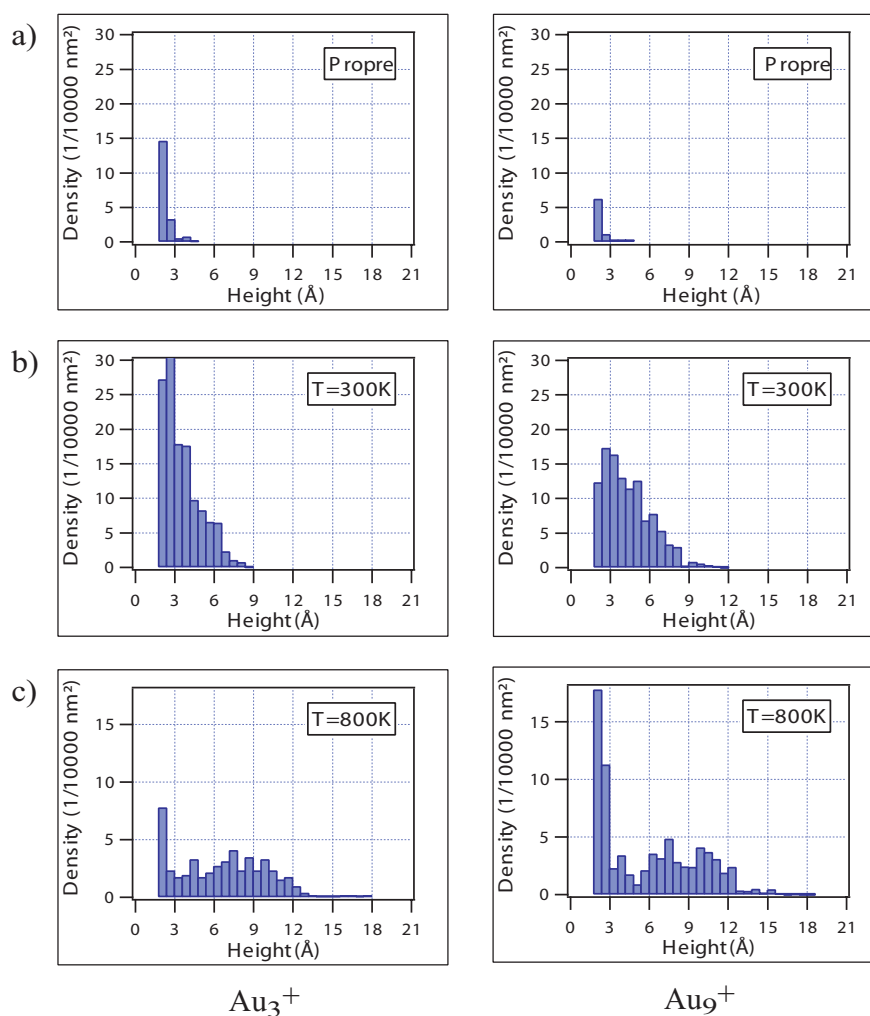


FIG. 6.3: Distribution des îles en fonction de leur hauteur pour un dépôt de Au_3^+ et Au_9^+

Relation entre hauteur et diamètre des îles

La relation entre la hauteur h et le diamètre d des îles avant et après recuit est cohérente avec l'éq. (5.3) proposée par C. E. J. Mitchel [25] présentée au chapitre précédent que nous rappelons ici :

$$h(d) = \alpha(d - d_0) \quad \text{Avec } \alpha = 0.48 \text{ et } d_0 = 16.7 \text{ \AA} \quad (6.1)$$

La fig. 6.4 montre la relation entre h et d des îles pour le dépôt de Au_3^+ avant et après recuit. Ceci montre qu'un dépôt d'or sous forme d'agrégats par rapport à un dépôt atomique ne change pas la forme des îles observées d'une manière importante.

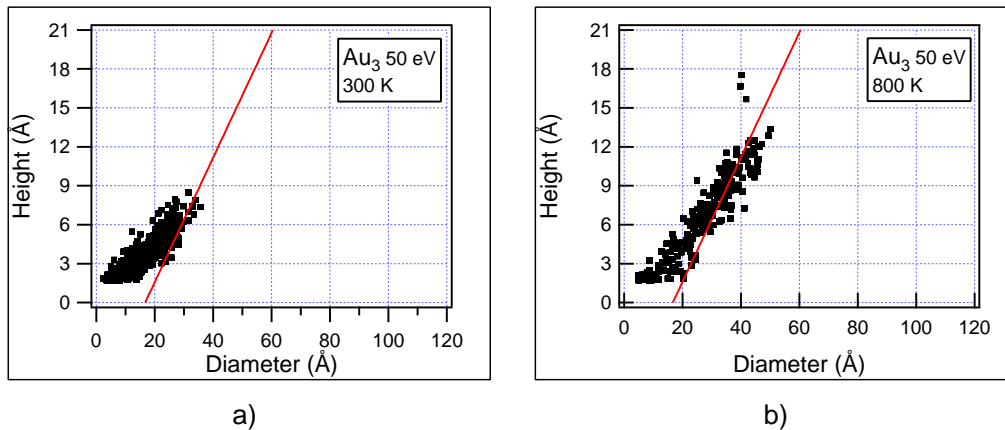


FIG. 6.4: Relation entre h et d mesurée par STM pour un dépôt de Au_3^+ . La droite correspond à l'éq. (6.1). a) avant recuit. b) après recuit à 800 K. Les trois points tels que $h > 15 \text{ \AA}$ sont légèrement éloignés de la droite mais ne représentent que trois îles sur plusieurs centaines et ne sont donc pas significatives.

Emplacement des îles

Pour les deux dépôts, la proportion des grandes îles qui se situent sur les marches ne dépasse pas 40%. Nous discuterons de ce point plus en détail à la sect. 6.4.5.

6.3.2 Dépôt de Au_7^+ à 50 eV, 1000 eV et 4500 eV

Trois dépôts de Au_7^+ sont présentés : l'un avec une énergie cinétique de 50 eV (basse énergie), le suivant à 1000 eV et le dernier à 4500 eV (haute énergie). Le premier est semblable aux dépôts de Au_3^+ et Au_9^+ à 50 eV présentés précédemment. Mais pour les deux autres, les îles formées sont en moyenne bien plus petites. La relation entre le diamètre et la hauteur est néanmoins dans tous les cas en accord avec l'éq. (6.1).

La fig. 6.5 montre deux images STM de la surface après dépôt et recuit à 800 K et les distributions de hauteur des îles. Dans le cas du dépôt à basse énergie, des îles de plus de 6 Å de haut sont formées, déjà visibles avant le recuit. Par contre pour les dépôts à haute énergie, très peu de grandes îles sont formées et même aucune pour un dépôt à 4500 eV, bien que le dépôt affecte la surface : des bosses sont visibles. Elles ont une hauteur $h < 4 \text{ \AA}$ et peuvent être de l'or ou des défauts créés par les agrégats. Les atomes peuvent se trouver à trois endroits : soit sous la surface (implantation), soit sur la surface (stabilisés par les défauts créés), soit ils ne sont pas restés sur la surface lors de l'impact et n'y sont donc pas. Ce dernier point peut être expliqué par l'évaporation des atomes à l'impact.

Le dépôt à 1000 eV est similaire à celui de 4500 eV avant le recuit : aucune grande île n'est

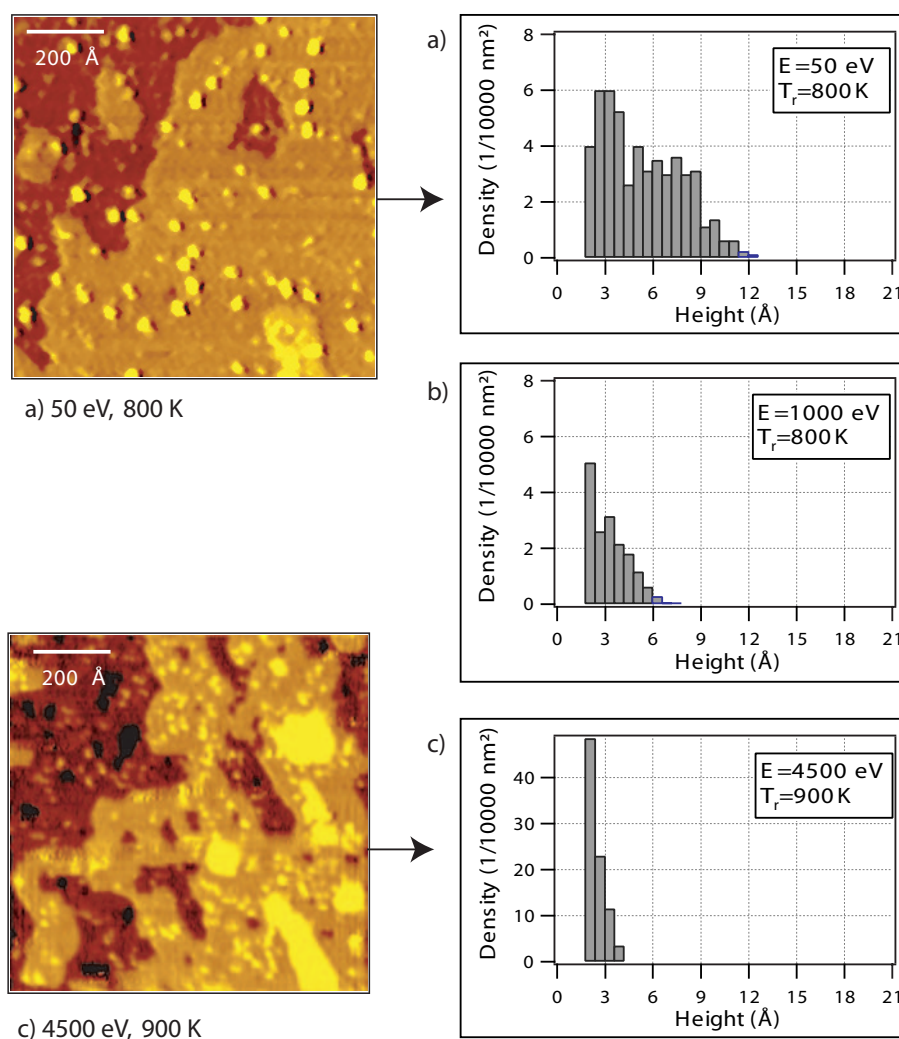


FIG. 6.5: Images STM d'une surface de $\text{TiO}_2(110)$ après dépôt de Au^+ et recuit à T_r et distribution des îles en fonction de leur hauteur. a) Dépôt à 50 eV, $T_r = 800$ K. b) Dépôt à 1000 eV, $T_r = 800$ K. c) Dépôt à 4500 eV, $T_r = 900$ K. Les images ont été obtenues à 300 K, $U = 1.2$ V, $I = 0.15$ nA.

visible, les atomes ne diffusent pas ou très peu. Mais après recuit, on observe des grandes îles ce qui n'est pas le cas du dépôt à 4500 eV. Cette absence montre que l'or a quitté la surface à l'impact, ou alors que les agrégats déposés à 4500 eV sont implantés par l'impact et restent fixes, même après un recuit à 800 K. Les îles auraient donc une taille proche de celle des agrégats déposés, soit dans ce cas $n = 7$. Un recuit de deux minutes de la surface à 950 K ne permet pas de libérer les atomes pour former de grandes îles, comme le montre l'image (a) de la fig. 6.6. La densité de bosses diminue et des trous d'une mono-couche apparaissent. Au-dessus de 800 K, les mouvements des atomes du TiO_2 permettent à la surface de se reformer [96]. Nous pouvons supposer que les trous sont positionnés autour des défauts créés par les impacts et qu'ils font partie du processus de réparation des défauts et de la construction de la surface.

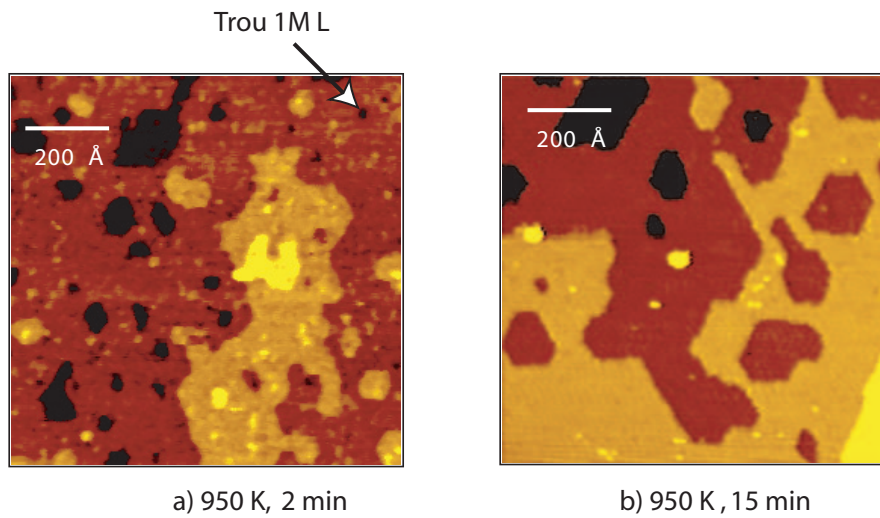


FIG. 6.6: Images STM d'une surface de $TiO_2(110)$ après dépôt de Au_7^+ à 4500 eV et recuite à 950 K. a) Recuit de 2 min. b) Recuit de 15 min. Les images ont été obtenues à 300 K, $U = 1.2$ V, $I = 0.6$ nA.

L'image (b) de la fig. 6.6 a été obtenue après un recuit à 950 K plus long (15 min au lieu de 2 min). On constate que la surface est propre, presque sans trou ni bosse. Seules quelques grandes îles sont présentes, mais leur volume total ne permet pas de contenir tous les atomes qui ont été déposés. Nous pensons que les défauts créés par les agrégats (leur servant de point d'ancrage) sont supprimés par le recuit et l'or libéré est en partie évaporé, la température étant suffisante [25]. Seule une partie de l'or déposé est encore visible sur la surface sous forme de grandes îles.

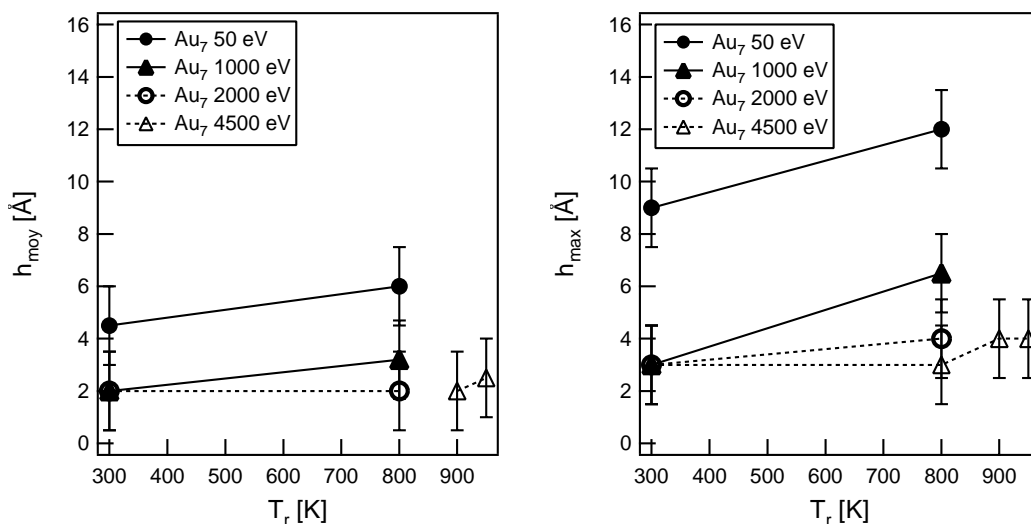


FIG. 6.7: Evolution des hauteurs moyennes $h_{moy}(T_r)$ et maximales $h_{max}(T_r)$ des îles pour les dépôts de 0.03 ML de Au_7^+ à différentes énergies : 50 eV, 1000 eV, 4500 eV.

L'énergie d'impact a donc clairement un effet sur la taille et la densité des îles. La fig. 6.7 montre l'évolution de la hauteur moyenne $h_{moy}(T_r)$ et maximale $h_{max}(T_r)$ pour les trois dépôts en fonction de la température de recuit T_r . Un choix judicieux de l'énergie d'impact et du recuit devrait permettre de définir, dans une certaine mesure, la taille des îles finales.

Emplacement des îles

Tout comme dans le cas des dépôts présentés précédemment dans ce chapitre, pour les recuits tels que $T_r \leq 800$ K, la majorité des grandes îles observées ne se situe pas sur les marches.

6.3.3 Stabilité des grandes îles

Les îles sur la surface sont sensibles au passage de la pointe du STM. Cette instabilité est particulièrement visible après un recuit de la surface à plus de 800 K. Le recuit augmente la mobilité des atomes ou des agrégats, ce qui change la taille des agrégats et leur stabilité. Les atomes d'or se regroupent en très grandes îles peu liées à la surface et sensibles au passage de la pointe. C'est pourquoi il est en général nécessaire d'utiliser des courants tunnel faibles, de l'ordre de 0.1 nA, pour ne pas perturber le système et laisser l'or en place. La fig. 6.8 montre un exemple d'instabilité des îles. Des agrégats Au_3^+ ont été déposés avec une énergie de 50 eV, puis la surface a été recuite à 800 K pendant 2 min. Les deux images montrent une même région de la surface. Elles ont été acquises avec un courant tunnel I de 0.15 nA. Un balayage de la zone avec un courant tunnel de 8 nA a été fait entre les deux images. On constate que des îles ont disparu ou sont devenues plus petites, alors que d'autres sont restées inchangées. Ces trois événements sont illustrés par les profils. Un courant tunnel élevé provoque le rapprochement de la pointe de la surface et les interactions augmentent. L'or retiré de la surface est adsorbé sur la pointe⁶.

Les îles montrées par les profils ont approximativement la même taille d'origine et ne sont pas sur les marches. Pourtant elles ne subissent pas le passage de la pointe de la même manière :

- A) Disparition complète de l'île. Il reste néanmoins une trace qui peut être un défaut de la surface, ou quelques atomes d'or.
- B) Diminution de la taille de l'île. Tout l'or n'est pas enlevé.
- C) Pas de modification.

Ces différentes réactions pour des îles de même taille montrent qu'elles ne sont pas stabilisées de la même manière, c'est-à-dire que le nombre ou la nature des défauts qui les empêchent de

⁶un allongement temporaire de la pointe a lieu lorsqu'une île disparaît de la surface

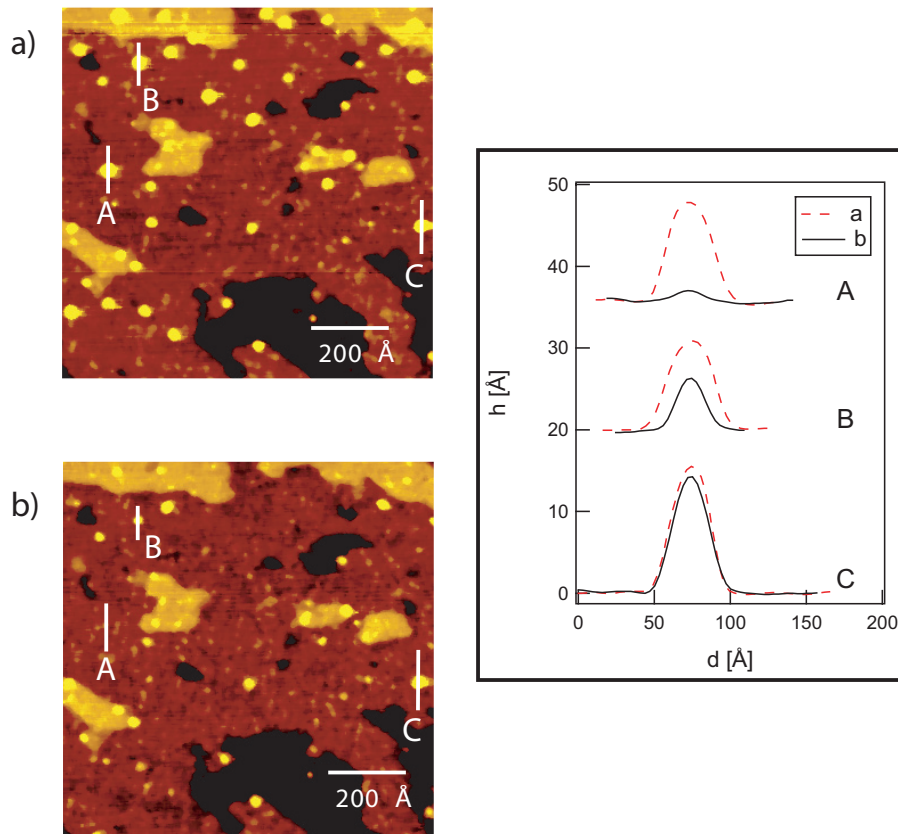


FIG. 6.8: Images STM et profils d'une surface de $\text{TiO}_2(110)$ après dépôt de Au_3^+ à 50 eV et recuite à 800 K. Les deux images ont été obtenues avec $U = 1.2$ V, $I = 0.15$ nA et représentent une même région. Entre les deux prises d'images, un balayage de la pointe sur la surface avec $I = 8$ nA a été fait. Ce balayage est responsable de la disparition ou de la réduction de taille d'îles. Ces événements sont observés sur les marches comme sur les terrasses.

diffuser n'est pas la même. Une étude plus systématique de "nettoyage" de la surface par la pointe pourrait fournir des informations sur la stabilité des îles et la nature des défauts. Notons que des îles qui se situent sur les marches sont également enlevées par la pointe.

6.4 Comparaisons des dépôts d'atomes et d'agrégats

Cette section expose les comportements généraux des dépôts d'agrégats qui sont comparés aux dépôts atomiques présentés au chap. 5. Nous n'avons pas mis en évidence de différences remarquables entre des dépôts d'agrégats de tailles différentes ($n = 3, 7, 9$) déposés à la même énergie. La taille d'origine de l'agrégat ne semble donc pas jouer un rôle prédominant sur la taille et la position des petites et grandes îles. Par contre, les dépôts atomiques se distinguent des dépôts d'agrégats. L'énergie d'impact joue un rôle prédominant sur l'état final des dépôts d'agrégats et atomiques.

6.4.1 Relation entre h et d

Pour tous les dépôts étudiés d'atomes et d'agrégats, la relation entre la hauteur h et le diamètre d des îles sur la surface est la même et est en accord avec l'éq. (6.1). Les îles dont $d \leq 20 \text{ \AA}$ n'ont pas plus de 3 \AA de haut et ne sont donc pas composées d'une superposition d'atomes d'or, le diamètre d'un atome étant d'environ 3 \AA . Pour les îles plus hautes que 3 \AA , la structure est tridimensionnelle.

Puisque $h(d)$ est identique pour tous les dépôts, alors les paramètres d'impact (énergie et taille des agrégats) n'ont pas d'influence sur la morphologie des grandes îles contenant N atomes. Ces îles contiennent plusieurs dizaines d'atomes, ce qui est plus qu'un agrégat d'origine et sont donc constituées d'or ayant diffusé sur la surface. La forme et la structure d'origine des agrégats sont ainsi "oubliées" lors de la formation de ces grandes îles. Les défauts créés par les impacts, probablement présents sous certaines grandes îles étudiées, ne permettent visiblement pas de modifier la forme des agrégats. Ces défauts pourraient néanmoins influencer sur la stabilité des îles, comme nous le verrons à la sect. 6.5. En résumé, la forme adoptée par un ensemble de plusieurs dizaines d'atomes est indépendante des conditions de défauts et de leur emplacement sur la surface. Donc, d'après ces mesures, des dépôts d'agrégats de taille et d'énergie déterminées ne permettent pas de créer de grandes îles plates qui pourraient, selon le groupe de W. Goodman, avoir une très bonne activité catalytique. Ils ont en effet montré que des couches d'or couvrant entièrement le support mais de 2 ML de haut peuvent être réactives [23].

6.4.2 Comportement de h_{moy} et h_{max} avec la température de recuit

Les mesures STM obtenues ne fournissent pas toute l'information sur l'emplacement de l'or déposé car nous n'avons pas d'information sur les très petites îles ($h < 2 \text{ \AA}$). La détermination de valeurs moyennes s'avèrent donc très délicate. Nous avons néanmoins tenté l'exercice en ne considérant pas les très petites îles. Ainsi, les valeurs réelles des hauteurs moyennes sont probablement inférieures à celles présentées ici.

Des dépôts de 0.03 ML d'or sous forme d'atomes ou d'agrégats ayant la même énergie d'impact ont des comportements similaires concernant la hauteur moyenne h_{moy} et maximale h_{max} des îles. La fig. 6.9 représente l'évolution de ces deux grandeurs en fonction de la température de recuit T_r .

Les dépôts suivants sont représentés : Au_1 thermique, Au_1^+ 50 eV, Au_7^+ 50 eV, Au_7^+ 1000 eV et Au_1^+ 2000 eV. Le dépôt thermique n'est présenté qu'à titre indicatif et n'est pas discuté en détail ici. Le lecteur trouvera une discussion plus complète au chapitre précédent sous 5.5.4.

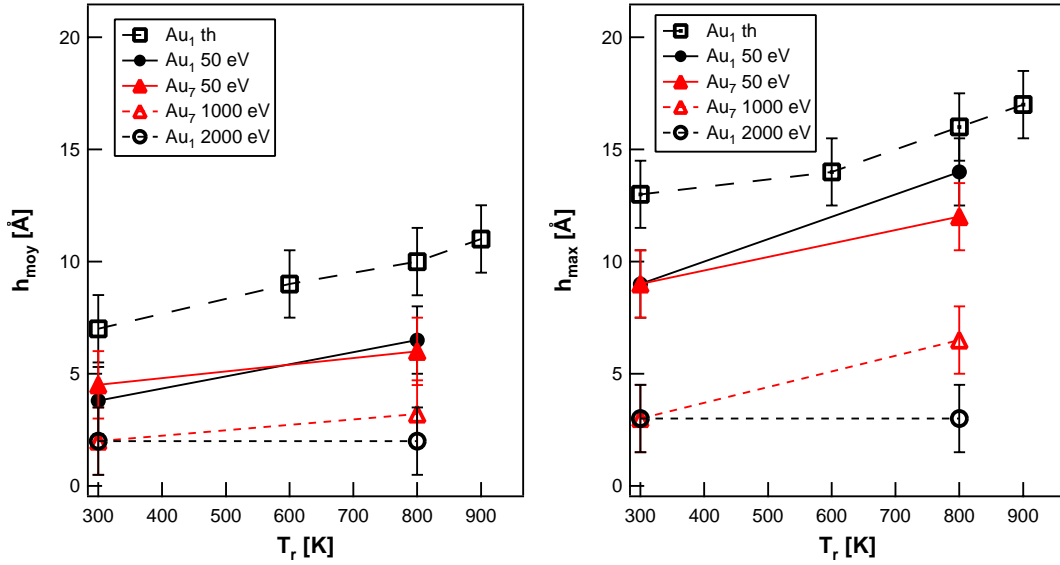


FIG. 6.9: Evolution de $h_{max}(T_r)$ et $h_{moy}(T_r)$ pour différents dépôts de 0.03 ML d'or à différentes énergies sous forme d'atomes et d'agrégats : Au_1 thermique, Au_1^+ 50 eV, Au_7^+ 50 eV, Au_7^+ 1000 eV et Au_1^+ 2000 eV.

Avant le recuit ($T_r = 300$ K), h_{moy} et h_{max} sont décroissants en fonction de l'énergie d'impact. Si $E \geq 1000$ eV, $h_{max} = 3$ Å, ce qui signifie qu'aucune grande île ne se forme. La diffusion des atomes d'or est probablement nulle. Un recuit à 800 K provoque l'augmentation de h_{moy} et h_{max} , sauf pour le dépôt de plus haute énergie, Au_1^+ 2000 eV. A l'exception de ce cas, le recuit augmente la mobilité de l'or sur la surface.

Pour les dépôts non thermiques compris entre 20 et 200 eV, $h_{moy} \cong 6$ Å et h_{max} sont compris entre 12 et 16 Å après recuit à 800 K. Ceci montre qu'en variant l'énergie d'impact et la température de recuit, il est possible de régler la hauteur moyenne des îles d'or. Le regroupement des valeurs de h_{moy} et h_{max} après un recuit montre que, pour une gamme d'énergie allant de 50 à 150 eV, le recuit provoque un "oubli" partiel de l'historique⁷ du dépôt. Cet "oubli" est probablement causé par la libération des atomes d'or de leur point d'impact.

Une énergie d'impact élevée provoque l'implantation profonde ou l'évaporation d'atomes d'or à leur arrivée sur la surface. Le recuit libère une partie ou la totalité des atomes restants qui forment les grandes îles. Le nombre de ces atomes par unité de surface ($\rho_{800\text{ K}}$) est estimé par STM, comme nous le verrons dans la suite. Cette valeur correspond au recouvrement apparent. Les distributions de taille après le recuit ne dépendraient donc pas directement de l'énergie d'impact, mais de la quantité d'or qui diffuse pendant le recuit. C'est-à-dire que deux dépôts de mêmes agrégats, l'un à basse et l'autre à haute énergie donneraient le même

⁷Création de défauts et diffusion dépendant de l'énergie d'impact du flux et de la taille (et charge) des agrégats.

résultat après recuit à 800 K, pour autant que la quantité d'or diffusant pendant le recuit soit la même, c'est-à-dire pour un même $\rho_{800\text{ K}}$. Nous verrons dans la suite que c'est bien le cas.

Un recuit à plus de 800 K provoque la construction⁸ de la surface et probablement la libération d'atomes encore implantés. Une partie des atomes quittent la surface par évaporation, la température étant suffisante [25].

Il apparaît que l'énergie de dépôt est un paramètre important, permettant de fixer les agrégats de taille définie dans la surface et les empêchant de diffuser et de se regrouper. Il serait donc possible de créer un réseau d'îles de taille définie.

6.4.3 Densité d'atomes sur la surface

Le recouvrement apparent, c'est-à-dire la quantité d'atomes d'or par unité de surface (densité ρ) est estimée par le volume des îles comptabilisées sur les images STM et le volume occupé par un atome d'or dans le solide⁹. Cette méthode est introduite sous 5.4.3. Nous rappelons ici les raisons pour lesquelles cette estimation ne correspond pas toujours à la valeur réelle.

- a) La convolution de la pointe : le diamètre mesuré n'est pas la diamètre réel.
- b) La résolution du STM et la discrimination des analyses : l'île n'est pas comptabilisée si sa dimension est plus petite que la résolution du STM, ou si $h < h_{\text{th}}$.
- c) La création de défauts : les défauts créés par l'impact d'un agrégat (ou d'un atome) peuvent être visibles et paraître plus grands que la particule qui les a produits. La particule n'est pas forcément au même emplacement que les défauts.
- d) L'implantation : si l'or est dans ou sous la surface, il est invisible par STM.

Les points (a) et (c) provoquent une surestimation, alors que les points (b) et (d) sont la cause d'une sous-estimation de la densité. Ces effets sont particulièrement importants dans le cas où la surface est recouverte de petites et très petites îles. Donc dans le cas où la proportion de petites îles est grande, ce qui est le cas après dépôt sans recuit, on s'attend à une très grande erreur. Un recuit provoque l'augmentation de la taille des îles, ce qui implique une diminution de l'erreur à des valeurs acceptables et semblables pour tous les dépôts. Ce qui permet de les comparer.

La fig. 6.10 montre l'estimation de la densité $\rho_{800\text{ K}}$ après un recuit à 800 K en fonction de la quantité d'or déposée ρ_{dep} pour des dépôts d'or. Ils sont notés n_E où n est la taille de l'agrégat et E l'énergie d'impact.

Pour des dépôts à hautes énergies ($E > 100\text{ eV}$), on ne s'attend pas à ce que $\rho_{800\text{ K}} = \rho_{\text{dep}}$, car les atomes d'or ne se regroupent pas tous en grandes îles et une partie reste invisible. Mais

⁸formation de grandes terrasses par mouvements des atomes du solide

⁹ $V_{\text{at}} = 17.3\text{ \AA}^3$

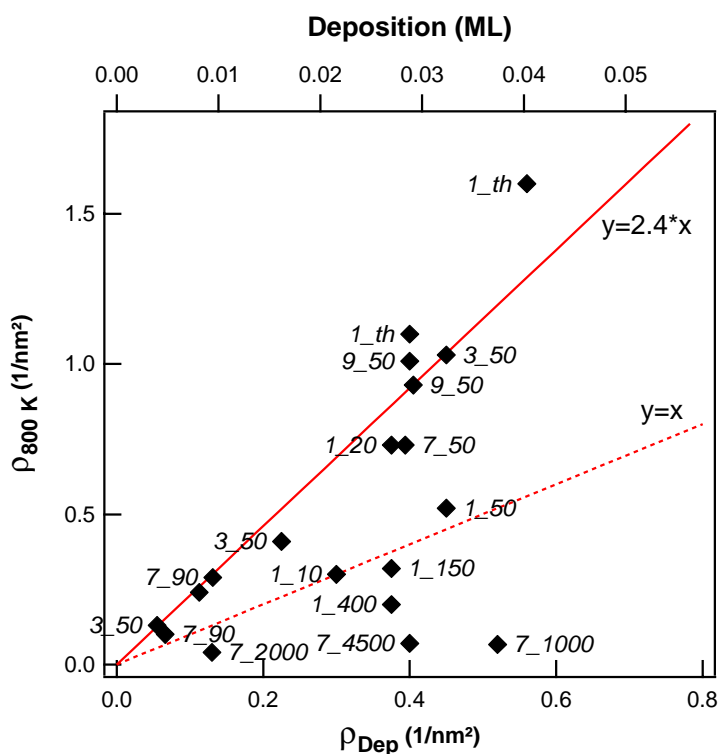


FIG. 6.10: Relation entre la densité d'atomes déposés ρ_{dep} et mesurée $\rho_{800 K}$ par STM pour des dépôts d'or n_E : n est la taille de l'agrégat et E son énergie d'impact. $E = th$ correspond à un dépôt thermique ($E < 0.2$ eV).

pour les dépôts à basses énergies, on s'attend à ce que tous les atomes se regroupent dans les grandes îles dont on estime le volume. On note effectivement que pour les dépôts à basse énergie, mis à part Au_1^+ à 10 et 50 eV, les points sont alignés sur une droite d'équation

$$\rho_{800 K}(\rho_{dep}) = \alpha \cdot \rho_{dep} \quad \text{avec} \quad \alpha = 2.4 \quad (6.2)$$

Idéalement nous devrions obtenir $\rho_{800 K} = \rho_{dep}$, soit $\alpha = 1$, mais nous obtenons $\alpha > 1$. La convolution de la pointe peut expliquer cette surestimation et la densité d'atomes mesurée serait donc 2.4 fois plus élevée que la réalité. Les points qui ne sont pas à proximité de cette droite sont : Au_{1_10} , Au_{1_50} , Au_{1_150} , Au_{1_400} , Au_{7_1000} , Au_{7_2000} et Au_{7_4500} : les atomes manquants sont soit réfléchis à l'impact, soit restent implantés à leur point d'impact.

A l'exception de Au_{1_10} et Au_{1_50} , seuls les dépôts à haute énergie ($E > 100$ eV) dévient fortement de la droite. En effet, si un atome ou un agrégat atteint la surface avec suffisamment d'énergie, le défaut créé peut le stabiliser. La taille des bosses visibles par STM produites par le défaut ou l'agrégat ne dépasse pas 3 Å et un grand nombre de ces bosses n'est pas comptabilisé. Ainsi plus l'énergie d'impact est élevée, plus le nombre d'atomes échappant au comptage STM est grand. Les atomes comptabilisés se trouvent dans des îles regroupant

des atomes qui ont diffusé. Ainsi comme nous l'avons déjà proposé, $\rho_{800\text{K}}$ ne représente pas la densité d'atomes déposés, mais la densité d'atomes ayant diffusé, c'est-à-dire ceux qui ne sont pas restés fixés à leur point d'impact. La morphologie après recuit devrait dépendre directement de $\rho_{800\text{K}}$ et non de la quantité déposée.

6.4.4 Hauteur des îles après recuit

Quelle est la relation entre la taille des îles et la quantité d'or déposé ? Nous avons vu que la hauteur moyenne h_{moy} et maximale h_{max} des îles avant et après un recuit dépendent très fortement des paramètres d'impact (ρ_{dep} et E). Après un recuit à 800 K, une partie de l'or a formé des îles plus grandes permettant une bonne évaluation de $\rho_{800\text{K}}$, qui représente le nombre d'atomes d'or qui compose les îles, soit le recouvrement apparent. h_{moy} étant dépendant de la quantité déposée et de l'énergie d'impact, une représentation de $h_{moy}(\rho_{dep})$ pour tous les dépôts effectués (à énergies différentes) n'est pas satisfaisante. Une meilleure représentation est la détermination de h_{moy} et h_{max} en fonction de $\rho_{800\text{K}}$. Cette relation ne tient donc peu compte des atomes implantés et ne concerne que ceux qui ont diffusé sur la surface depuis leur point d'impact.

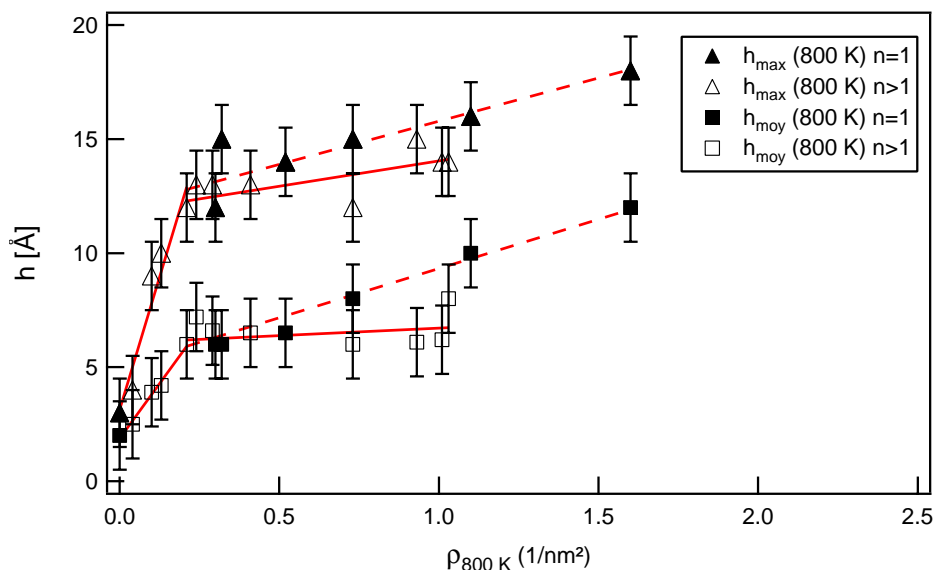


FIG. 6.11: Relation entre la hauteur moyenne h_{moy} et maximale h_{max} des îles d'or après un dépôt d'or et un recuit à 800 K. L'or est déposé sous forme d'atomes ($n = 1$) et d'agrégats ($n > 1$). La droite pleine correspond à des dépôts d'agrégats, celle en traitillé à des dépôts atomiques

La fig. 6.11 illustre les valeurs h_{moy} et h_{max} en fonction de $\rho_{800\text{K}}$ pour différents dépôts. Les points pour $\rho_{800\text{K}} = 0$ correspondent à un dépôt théorique d'une très faible quantité d'or où les atomes ou agrégats restent isolés les uns des autres.

Étonnamment, nous voyons des relations monotones $h_{moy}(\rho_{800\text{ K}})$ et $h_{max}(\rho_{800\text{ K}})$. En effet, nous pourrions penser que les défauts créés par les impacts des dépôts à haute énergie, responsables du blocage des atomes à 300 K (sect. 6.4.2), ont une influence sur la densité des grandes îles et donc sur leur hauteur. Mais ce n'est pas le cas. La hauteur dépend fortement de $\rho_{800\text{ K}}$ donc des atomes qui ont diffusé sur la surface. Ce qui signifie que les défauts créés par les impacts n'influent pas le processus de diffusion de l'or sur la surface à 800 K.

Les fonctions $h_{moy}(\rho_{800\text{ K}})$ et $h_{max}(\rho_{800\text{ K}})$ sont croissantes : plus la quantité d'or est grande, plus les îles sont grandes. Les deux fonctions sont affines pour $0 \leq \rho_{800\text{ K}} \leq 0.2$ atomes·nm⁻² indépendamment d'un dépôt atomique ou d'agrégats. Par contre, pour $\rho_{800\text{ K}} > 0.2$ atomes·nm⁻², le comportement diffère selon le type de dépôt. Les fonctions sont toujours affines, mais leur croissance est plus marquée pour un dépôt atomique (en traitillés sur la figure) que pour un dépôt d'agrégats. Les points de mesures ne permettent certes pas d'affirmer que les comportements sont clairement différents. Il manque des mesures de dépôts d'agrégats telles que $\rho_{800\text{ K}} \cong 2$ atomes·nm⁻² pour vérifier cette affirmation. Mais l'emplacement des îles sur la surface (voir la section suivante) montre également une variation selon le type de dépôt (atomique ou d'agrégats) qui va dans le même sens : pour une certaine plage de $\rho_{800\text{ K}}$ les îles produites par un dépôt d'atomes sont plus grandes que celles résultant d'un dépôt d'agrégats. Ce qui implique que la densité d'îles est plus faible dans le premier cas.

Le fait que les fonctions $h_{moy}(\rho_{800\text{ K}})$ et $h_{max}(\rho_{800\text{ K}})$ soient des fonctions monotones montre que les hauteurs moyennes et maximales des îles dépendent directement du nombre d'atomes qui ont diffusé sur la surface et de la nature¹⁰ du dépôt. Elles ne dépendent donc pas directement de l'énergie d'impact. Cette dernière influe sur la taille en bloquant un certain nombre d'atomes à leur point d'impact.

6.4.5 Emplacement des îles

La fig 6.12 représente la proportion P_{step} de grandes îles ($h > 4$ Å) qui sont sur une marche pour des dépôts de 0.03 ML d'or en fonction de la température de recuit T_r pour cinq dépôts différents : Au₁ thermique, Au₁⁺ à 150 eV, Au₃⁺ à 50 eV, Au₇⁺ à 50 eV et Au₉⁺ à 50 eV.

Le recuit provoque pour tous les dépôts une augmentation de P_{step} . Les îles qui se trouvent sur les marches ne peuvent pas les quitter. Par contre, les îles qui se trouvent sur les terrasses diffusent et ont une probabilité non nulle de se faire capturer par une marche.

Nous remarquons une grande différence entre les dépôts d'agrégats et d'atomes. Dans le premier cas, $P_{step} < 40\%$, alors que dans le second $P_{step} > 40\%$. Cette différence est encore

¹⁰atomique ou d'agrégats

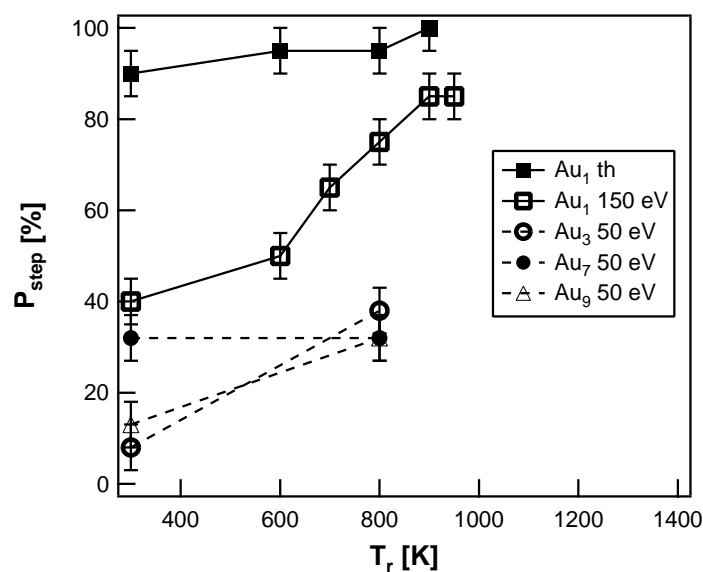


FIG. 6.12: Proportion P_{step} de grandes îles ($h > 4 \text{ \AA}$) qui se trouvent sur les marches atomiques pour des dépôts de 0.03 ML d'or d'énergies d'impact différentes.

plus marquée après un recuit à 800 K. Comment expliquer une telle différence de comportement ? Les mesures ne permettent pas de répondre directement à cette question, mais nous avons développé deux modèles de diffusion et d'implantation d'or sur la surface, présentés à la section suivante. Nous en donnons ici un résumé pour expliquer les comportements observés :

Avant le recuit : Dans le cas du dépôt atomique à faible énergie, les atomes arrivent un à un sur la surface, diffusent et ont le temps de rencontrer une marche sans rencontrer d'autres atomes d'or. Les îles se forment donc principalement sur les marches.

Pour le dépôt énergétique (150 eV), une partie des atomes s'implante en peuvent retenir des atomes mobiles et créer une île sur la surface. Les îles sont réparties entre les marches et les terrasses.

Pour les dépôts d'agrégats ($n \geq 2$), la mobilité de l'or est bien plus faible que pour un dépôt atomique et les îles ne se forment pas préférentiellement sur les marches, mais sur les terrasses.

Après le recuit : Pour le dépôt thermique, la totalité de l'or se trouve sur les marches avant le recuit. Le recuit provoque donc peu de modifications de P_{step} .

Pour le dépôt atomique à 150 eV, la majorité des atomes sont isolés et fixés sur la surface. Le recuit provoque la libération de ces atomes qui diffusent pour la majorité

jusqu'à une marche, alors que le reste se stabilise dans une île déjà existante. La majorité des grandes îles sont donc sur les marches.

Dans le cas des dépôts d'agrégats, le recuit permet à certaines îles de diffuser et de se rencontrer, ce qui peut les rendre plus stables et arrêter la diffusion. La densité de grandes îles étant déjà grande avant le recuit, la diffusion est pour beaucoup insuffisante pour qu'elles atteignent les marches et les grandes îles sont majoritairement sur les terrasses.

Cette différence de comportement montre qu'un dépôt d'agrégats permet plus aisément d'obtenir des îles stables sur les terrasses. Le nombre de points de stabilisation n'est pas limité par les marches, comme un dépôt atomique. La densité des îles devrait donc être plus grande et les îles plus petites, ce qui est a été vérifié à la section précédente. Nous nous attendons à voir une différence de comportement encore plus marquée si la quantité d'or est élevée : pour un dépôt atomique la densité maximum d'îles est limitée par la densité des marches. Ce qui veut dire qu'une grande quantité d'or déposé sous forme atomique devrait donner de grandes îles sur les marches, alors qu'un dépôt de la même quantité d'or sous forme d'agrégats devrait donner des îles plus nombreuses et plus denses.

6.5 Modèle de diffusion

Les mesures STM ne nous permettent pas d'observer directement des processus de diffusion, ceci pour plusieurs raisons : premièrement, le temps d'acquisition d'une image est d'environ une minute, les processus trop rapides ne sont donc pas visibles ; deuxièmement, les mesures sont impossibles à réaliser pendant le dépôt et pendant les recuits de l'échantillon. Notre observation est donc limitée à l'observation des situations stables (à l'échelle du temps de mesure) entre des processus dynamiques ayant lieu pendant le dépôt et les recuits. Seul un grand nombre d'expériences différentes nous permettent d'avancer des hypothèses sur les processus dynamiques. D'après nos observations, nous pouvons affirmer les points suivants :

Diffusion de l'or sur la surface à 300 K. Après un dépôt à 300 K, qu'il s'agisse d'atomes ou d'agrégats, de grandes îles apparaissent si l'énergie de dépôt n'est pas trop élevée ($E_{dep} < 100 eV$). Leur densité et leur taille diminuent en augmentant E_{dep} .

Blocage d'atomes et d'agrégats sur ou dans la surface. Des dépôts énergétiques¹¹ provoquent la disparition apparente d'une partie de l'or. En effet, on observe moins d'or par STM que ce qui a été déposé. Un recuit de la surface libère une partie de cet or

¹¹ par opposition à des dépôts thermiques

manquant qui est alors visible sur les images STM. Le reste de l'or qui est toujours invisible est implanté, ou il n'est pas resté sur la surface à l'impact. Un recuit au-dessus de 800 K met en évidence des trous, que nous associons à la reformation de la surface autour de l'impact (fig. 5.8 à la sect. 5.5.3 et fig. 6.6 à la sect. 6.3.2).

Diffusion différente pour des dépôts atomiques et d'agrégats. Les recuits de dépôts atomiques produisent des grandes îles principalement sur les marches, ce qui n'est pas le cas des dépôts d'agrégats.

Stabilisation différente pour des grandes îles de même taille. Nous avons vu (fig. 6.8, sect. 6.3.3) que des îles de même dimension n'ont pas la même stabilité face à la pointe du STM. Pour des conditions de balayage "dur"¹², certaines ne changent pas, d'autres disparaissent entièrement et d'autres deviennent plus petites.

Expérimentalement, une étude de la diffusion d'or déposé thermiquement a été réalisée par le groupe de R. G. Egdel [25]. A 750 K, ils observent des diffusions d'îles contenant plusieurs dizaines d'atomes. Mais ces événements étant rares, ils pensent que le processus de croissance est dû plutôt au mûrissement d'Ostwald¹³, lié à la diffusion d'atomes isolés.

A la suite de ces constatations, nous proposons deux modèles auxquels nous comparons nos résultats. Ces modèles ne sont pas exclusifs et peuvent coexister.

Modèle (A) : diffusion exclusive d'atomes isolés : seuls les atomes ont une mobilité, les îles contenant plus d'un atome sont fixes. Elles peuvent perdre des atomes et disparaître ou au contraire récupérer des atomes mobiles. Il en résulte une taille minimum d'îles, définie par des îles qui perdent autant d'atomes qu'elles en gagnent. Celles qui sont plus petites disparaissent et les plus grandes grossissent. C'est le processus du *mûrissement d'Ostwald*.

Modèle (B) : diffusion d'îles et d'atomes : les îles ne peuvent pas perdre d'atomes et leur diffusion diminue avec leur taille. Les petites îles, notamment le monomère, diffusent beaucoup plus vite que les grandes îles. Au-dessus d'une taille limite dépendant de la température, les îles sont immobiles. La croissance de ces dernières se fait par capture d'îles plus petites ou d'atomes.

A ces deux modèles, nous ajoutons encore deux points :

- Les atomes d'or sur une marche ne peuvent plus la quitter.
- Un défaut causé par un impact permet de stabiliser m atomes à 300 K et moins à température plus élevée. Si une île recouvre plusieurs défauts créés par des impacts, ces défauts stabilisent un certain nombre d'atomes. La relation entre le nombre d'atomes

¹² $I \cong 8 \text{ nA}$

¹³disparition des petites îles au profit des grandes par diffusion d'atomes

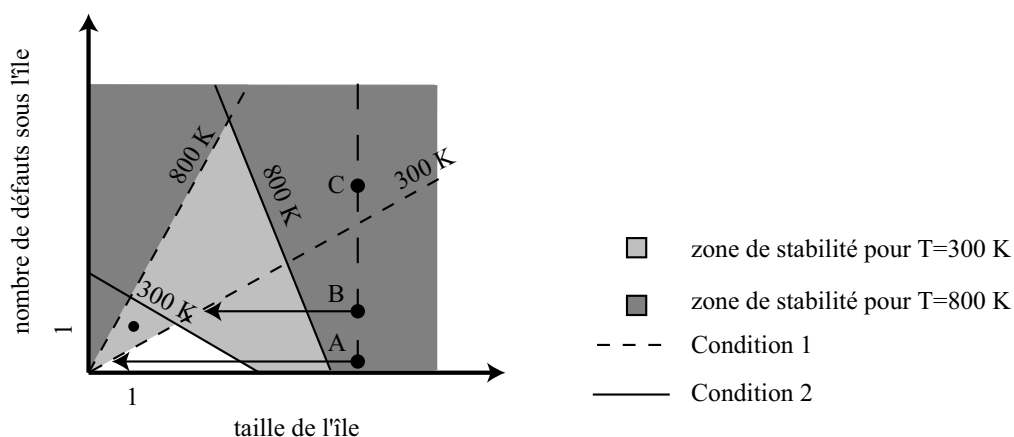


FIG. 6.13: Graphique de principe de stabilité des îles d'or en fonction de la taille et du nombre de défauts créés par les impacts sous les îles. La condition 1 correspond à la stabilisation par les défauts exclusivement, la condition 2 à la stabilisation par les défauts ou la taille. Le passage d'une pointe STM très proche des îles supprime la condition 2 de stabilité et diminue la taille des îles ne satisfaisant pas la condition 1.

stabilisés et le nombre de défauts n'est pas connue, mais par simplification, nous la considérerons linéaire par la suite, bien que ce ne soit très probablement pas le cas. Cette simplification ne change pas les principes des modèles.

Ainsi, les conditions pour qu'une île soit stable sur une terrasse, illustrée par la fig. 6.13, sont les suivantes : l'île a moins de m atomes par défaut qu'elle recouvre (condition 1) ou elle a une taille supérieure à une taille limite (condition 2). Cette dernière est abaissée de m atomes par défaut recouvert. Les deux zones en gris clair et gris foncé correspondent aux zones de stabilité à 300 K et 800 K respectivement. Le point (1 ;1) correspond à un atome sur un défaut qui est stable à 300 K, mais pas à 800 K. Ce qui signifie qu'un atome isolé n'est pas stable à 800 K.

Cette figure permet de comprendre pourquoi des grandes îles de même taille ne réagissent pas de la même manière face au passage proche de la pointe STM. En effet, on suppose que les îles stabilisées par leur taille ne sont que très peu attachées à la surface [35], alors que celles fixées par un défaut sont beaucoup mieux attachées [36]. Lorsqu'un courant tunnel élevé ($I = 10$ nA) est imposé, la pointe est très proche de la surface et les interactions ne sont pas négligeables. Elle est ainsi capable de prélever de l'or (fig. 6.8). Cet or serait celui qui n'est pas maintenu par les défauts. Après le passage de la pointe, toutes les îles auraient donc la condition (1) de stabilité. La fig. 6.13 permet d'illustrer les trois événements reportés à la fig. 6.8. Dans cet exemple, la surface a subi un recuit, ce qui signifie que toutes les îles se trouvent dans la zone gris foncé avant le passage de la pointe. Si l'île n'est pas sur un défaut, alors elle disparaît. C'est le cas (A). Si l'île recouvre des défauts, mais qu'elle a

plus de m atomes par défaut, alors la pointe enlève le surplus d'atomes. C'est le cas (B). Finalement, le cas (C) correspond à une île qui a moins de m atomes par défaut et ne subit pas de modification.

Dans le cas particulier du dépôt où ces expériences de stabilité ont été réalisées, la distance moyenne entre les impacts (et donc les défauts ?) est de 30 \AA . Les îles étudiées ont un diamètre d'environ 40 \AA . Il est donc vraisemblable que l'île recouvre aucun, un seul ou plusieurs défauts. Une étude plus approfondie de prélèvement d'or par la pointe STM en variant la taille des agrégats d'origine et les quantités d'or déposées devrait permettre de vérifier cette théorie et fournir une description plus précise des courbes représentées sur la figure, qui rappelons-le, ne sont pas forcément des droites.

Ces conditions de stabilité sont associées au modèle B de diffusion. En effet, supposons que la diffusion n'existe que par diffusion d'atomes (modèle A) : alors si une île a une taille maximum pour le nombre de défauts qu'elle recouvre (condition 2), l'ajout d'un atome ne change rien dans la plupart des cas, car l'atome ne suffit pas à recouvrir un défaut supplémentaire. L'atome continue son chemin sans s'attacher à l'île. La création d'îles stabilisées uniquement par la condition 2 est donc peu probable. Supposons à présent que la diffusion d'îles entières existe (modèles B). Alors si une île a une taille maximum pour le nombre de défauts qu'elle recouvre (condition 2), l'ajout d'un atome ou d'une île la déstabilise. Elle migre et grandit successivement en rencontrant d'autres îles jusqu'à ce qu'elle soit assez grande pour que la condition 2 soit remplie. L'île est alors stabilisée partiellement par sa taille (condition 2).

Selon ces modèles, voici ce qui se passe sur la surface pour les différents dépôts réalisés :

- Au_1
 - Thermique : les atomes ne s'implantent pas. La vitesse de diffusion est assez élevée pour que la majorité des atomes atteignent une marche avant de se rencontrer. Si des atomes se rencontrent tout de même sur la surface, ils forment un dimère qui reste fixe selon le modèle A , ou diffuse lentement selon le modèle B . Ce ralentissement permet au dimère créé de capturer d'autres atomes, formant la minorité des îles sur les terrasses. C'est ce qui est observé (sect. 5.5.1). Des dépôts avec un plus grand flux d'atomes incidents et une température de surface plus faible devrait favoriser la nucléation sur les terrasses et par conséquent diminuer la quantité d'or sur les marches. Les îles se trouvant sur les terrasses sont stables à 300 K , mais elles ne le sont pas à 800 K selon la fig. 6.13. Un recuit provoque la migration des atomes constituant ces îles vers les marches, soit atome par atome (modèle A), soit par diffusion des îles entières (modèle B). Une étude plus approfondie sur l'évolution de la taille des îles sur les terrasses devrait permettre de déterminer lequel des deux modèles est dominant.

Lors d'un recuit, selon le modèle *A*, la taille des îles devrait diminuer, tandis que selon le modèle *B*, elle devrait rester stable ou augmenter par coalescence et captures d'atomes .

- Moyenne énergie ($10 < E_{dep} < 200$ eV) : le processus est illustré par la fig. 6.14. les atomes incidents ont une probabilité $0 < P_{impl} < 1$ de créer des défauts qui les stabilisent. P_{impl} est une fonction croissante de E_{dep} . Les premiers atomes déposés qui ne sont pas fixés diffusent comme pour un dépôt thermique majoritairement jusqu'à une marche. La minorité forme des îles sur les terrasses par rencontre avec d'autres atomes isolés. La densité d'atomes fixés augmente pendant le dépôt et les atomes sont capables d'en capturer d'autres diffusant sur la surface, créant d'autres îles sur les terrasses. Ce scénario devrait être vérifiable en observant la surface à plusieurs stades du dépôt. Au début, la majorité des grandes îles devrait se trouver sur les marches et cette tendance devrait s'inverser dans la suite du dépôt. Par rapport à un dépôt thermique, la proportion de grandes îles sur les marches est plus faible (ce qui est observé, voir sect. 5.5.4).

Les îles sur les terrasses sont de trois types : atomes isolés stabilisés chacun par un défaut, îles stabilisées par un ou plusieurs défauts¹⁴ et des îles stabilisées par leur taille qui ne recouvrent pas de défaut.

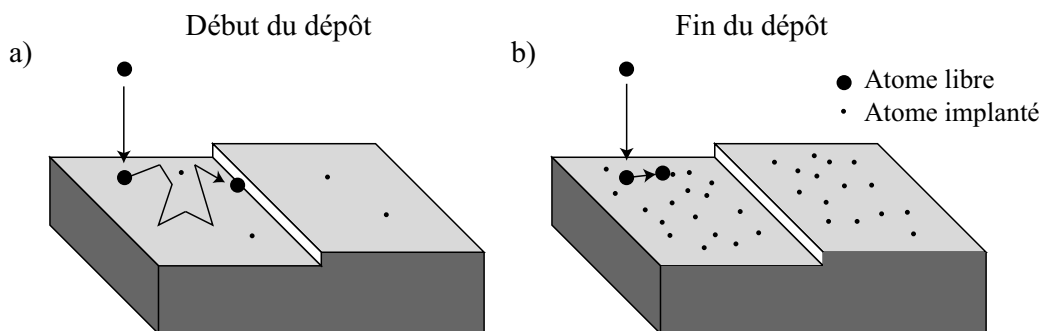


FIG. 6.14: Nucléation d'îles sur une terrasse par dépôt d'atomes d'or énergétiques. a) Début du dépôt : les atomes diffusent sur une surface pauvre en défauts et atteignent une marche. b) Plus tard pendant le dépôt : la densité d'atomes implantés est plus grande que dans (a), les atomes qui diffusent ont une probabilité moins grande d'atteindre une marche.

Après un recuit, une partie des atomes isolés sont libérés, diffusent sur la surface et

¹⁴pour les dépôts étudiés, on a 0.4 impact par nm^2 , soit une distance moyenne entre les impacts de 16 Å. Les grandes îles ont un diamètre minimal de 20 Å et peuvent donc recouvrir plusieurs points d'impacts.

vont se stabiliser sur les marches. Les îles déjà formées sur les terrasses ne subissent que peu de changements. Bien que leur proportion par rapport à la totalité des grandes îles diminue (sect. 5.5.4, fig. 5.14), leur nombre reste stable.

- Haute énergie ($E > 200$ eV) : tous les atomes arrivant sur la surface créent un défaut qui les stabilise ($P_{impl} = 1$). Aucune diffusion n'a lieu et aucune grande île ne se forme. Pendant un recuit, des atomes sont libérés et forment des grandes îles sur les marches, comme le montre l'évolution de la hauteur moyenne (fig. 5.10 et 5.14 à la sect. 5.5.4)

Pour les dépôts non thermiques, une question reste ouverte : la quantité d'or présente dans les îles après un recuit diminue avec l'augmentation de l'énergie d'impact. Où est cet or ? Il y a deux explications à cela : soit une partie des atomes implantés à l'impact ne ressortent pas même après un recuit, soit cette partie ne reste pas sur la surface et la quitte. Dans ce cas, il est probable que la totalité des atomes implantés diffusent pendant le recuit. Une étude par STM ne permet pas de répondre à la question, car même si l'impact est visible, il sera difficile de déterminer si l'atome d'or s'y trouve. En effet, le défaut implique une modification de la structure géométrique et électronique de la surface, probablement plus visible que la présence d'un atome d'or. Une mesure sensible à la quantité d'or, comme XPS par exemple, pourrait répondre à cette question.

- Au_n^+ , $n \geq 2$
 - thermique : aucune mesure.
 - moyenne énergie ($10 < E < 200$ eV) : les agrégats ont une probabilité $0 < P_{impl} < 1$ de créer un défaut et de stabiliser une partie de l'agrégat. Il peut y avoir fragmentation et des atomes sont libérés et diffusent. Selon le modèle *A*, ces atomes, ou ceux provenant d'agrégats non stabilisés, diffusent et forment des îles sur les marches au début du dépôt, puis sur les terrasses en fin de dépôt, de manière analogue aux dépôts d'atomes. Selon le modèle *B*, les agrégats qui ne sont pas fragmentés à l'impact ne peuvent pas se scinder, mais diffusent. Leur vitesse de diffusion étant plus faible que celle des atomes, la probabilité de rencontrer un autre agrégat (fixe ou mobile) est plus grande que d'atteindre une marche. Cette probabilité dépend du flux d'agrégats arrivant et de la température de la surface. Des îles sur les terrasses sont donc formées, stabilisées par leur taille ou des défauts d'impacts (voir fig. 6.13). Selon les deux modèles, les îles sur les terrasses sont de trois types : agrégats stabilisés à leur point d'impact, îles regroupant plusieurs agrégats stabilisés par un ou plusieurs défauts et des îles stabilisées par leur taille ne recouvrant aucun défaut.

Pendant le recuit, selon le modèle *A*, une partie des agrégats isolés et des îles se désagrègent en atomes et ces derniers diffusent vers les marches et les îles stabilisées par un défaut. La répartition des grandes îles sur les terrasses et les marches dépend fortement de la densité de grandes îles avant le recuit. Cette densité initiale est plus élevée pour les dépôts d'agrégats que pour les dépôts d'atomes, ce qui pourrait expliquer pourquoi on observe un plus grand nombre de grandes îles sur les marches pour un dépôt atomique. Le modèle *B* est plus convaincant pour expliquer cette différence de comportement : pendant le recuit, les grandes îles stabilisées par un défaut ne bougent pas. Une partie ou la totalité des agrégats encore isolés se détachent de leurs points d'impact, car leur taille est trop petite (voir fig. 6.13) pour rester immobile et diffusent vers les îles fixes.

- Haute énergie ($E > 200$ eV) : l'énergie d'impact étant élevée, tous les agrégats créent un défaut et s'implantent ($P_{impl} = 1$). Il n'est pas impossible que des atomes d'or s'évaporent, car une partie de l'or déposé reste invisible par STM même après recuit. Aucune diffusion n'a lieu pendant le dépôt car aucune grande île n'est observée après.

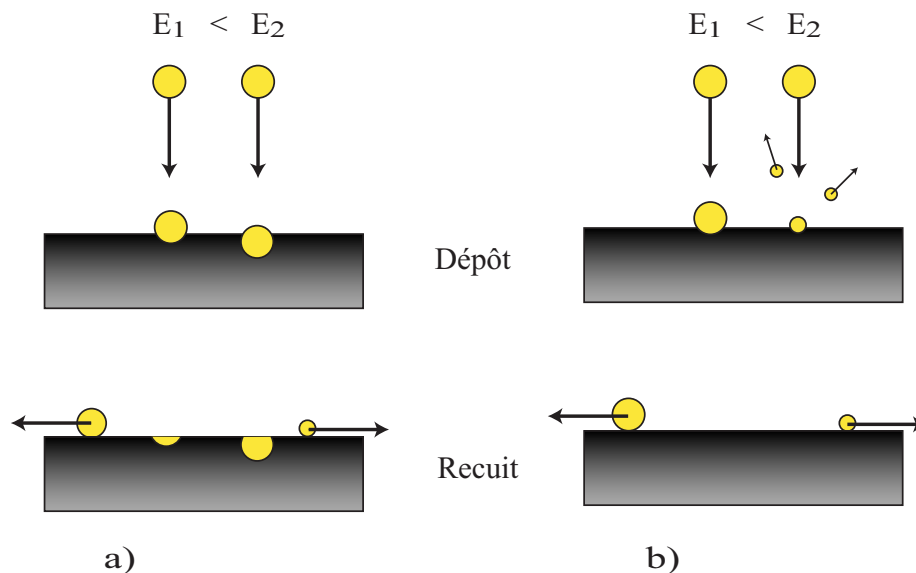


FIG. 6.15: Processus conduisant à une perte d'or pour la construction des grandes îles. Les images (a) et (b) représentent deux processus possibles à l'impact d'agrégats à deux énergies différentes $E_1 < E_2$ et pendant un recuit. a) Une partie de l'or s'implante et ne quitte pas son point d'impact. Le reste d'or diffuse et forme des grandes îles en rencontrant d'autres atomes semblables. b) Une partie de l'or ne reste pas sur la surface à l'impact et ne peut par conséquent pas former d'îles sur la surface.

Pendant le recuit, une partie de l'or implanté diffuse, soit atome par atome (modèle *A*) soit par îles (modèle *B*). Vu qu'une majorité de grandes îles sont sur les terrasses après le recuit, le modèle *B* est plus probable, mais n'exclut pas le modèle *A*. Pour deux dépôts de même quantité d'or, le recouvrement apparent par STM après le recuit est plus faible si l'énergie d'impact est plus élevée. Ce comportement peut être vu de deux manières, illustrées par la fig. 6.15 : soit une partie de l'or ne reste pas sur la surface à l'impact (évaporation), soit cette partie s'implante profondément dans la surface, créant des défauts plus importants que des dépôts à plus basse énergie. Un recuit à 800 K ne permet pas de libérer ces atomes, qui ne participent pas à la diffusion et la formation des îles. Seul un recuit à 900 K, produisant une reconstruction de la surface et par conséquent la suppression de ces gros défauts, permettrait aux atomes implantés de diffuser. Mais la température étant supérieure à 870 K, les atomes s'évaporent [25]. La reconstruction de ces défauts serait responsable de la présence des trous visibles sur la fig. 6.8.

6.6 Conclusion

Nous avons mis en évidence des différences d'états d'équilibres selon que l'or est déposé sous forme d'atomes ou d'agrégats. Les îles formées par le deuxième type de dépôt sont plus petites et mieux réparties sur la surface. Pour les grandes îles, nous n'avons pas vu de grande différence due à la taille d'origine des agrégats ($n = 3 - 9$). Des différences sont néanmoins probables pour les petites îles, susceptibles de contenir exactement le même nombre d'atome que les agrégats déposés. Une meilleure résolution du STM pourrait permettre d'étudier la question.

Malgré le fait que les mesures ne portent que sur des états d'équilibres, il a été possible d'esquisser un modèle de diffusion. Selon ce dernier, premièrement, les agrégats ($n \geq 2$) diffusent sur la surface à 300 K, mais moins que les atomes isolés ; deuxièmement, les défauts créés par les impacts d'agrégats aident la stabilisation des îles d'or ; troisièmement, l'or sur la surface semble se déplacer par le mouvement d'îles entières et pas uniquement par mûrissement d'Ostwald.

Les atomes d'or diffusant rapidement vers les marches, les îles formées par dépôts atomiques (même à haute énergie) ne se forment pas sur les terrasses, mais sur les marches. Ceci est un inconvénient majeur pour former un réseau dense d'îles limitées en taille, nécessaire pour obtenir un catalyseur efficace. Le dépôt d'or sous forme d'agrégats semble être alors une alternative : la diffusion étant plus faible, les grandes îles ont une plus grande probabilité d'exister sur une terrasse et les îles sont donc plus petites et nombreuses. Le contrôle de

l'énergie d'impact permettrait même de fixer les îles, composées d'un seul agrégat de taille prédéfinie.

Plusieurs expériences devraient permettre de vérifier et améliorer le modèle :

- Dépôt d'agrégats à énergie thermique. Le comportement est-il le même que pour les agrégats déposés à ~ 50 eV ?
- Implantation d'atomes énergétiques puis dépôt d'or thermique. Ceci devrait produire des îles sur les terrasses, les atomes déposés thermiquement étant piégés par les atomes déjà implantés.
- Dépôt d'agrégats à basse énergie, suivi d'un dépôt thermique. Les îles formées par les agrégats devraient capturer des atomes déposés thermiquement et limiter la croissance sur les marches.
- Dépôt d'atomes et d'agrégats sur une surface froide ($T < 300$ K), de manière à atténuer les processus de diffusion. Des recuits successifs devraient permettre de mieux mettre en évidence la mobilité des atomes et des îles.

La suite logique de ce travail est la réalisation d'expériences de catalyse sur les échantillons produits par ces dépôts et la corrélation de l'activité catalytique avec la taille des îles et leurs emplacements. Ces mesures devraient permettre de mieux comprendre l'influence du support et des défauts de ce dernier.

Chapitre 7

Emission électronique

7.1 Introduction

Ce chapitre est consacré à l'étude de l'émission électronique provoquée par l'impact d'atomes et d'agrégats d'argent chargés positivement sur une surface de platine et de HOPG¹. Le but est de déterminer le nombre moyen d'électrons émis par l'impact d'un agrégat sur la surface pour des énergies cinétiques d'impact allant de 300 à 1900 eV.

Initialement, ces mesures devaient vérifier l'hypothèse comme quoi l'émission électronique était fortement liée à la structure électronique de l'agrégat et de la surface [26]. Les mesures n'ont pas permis de vérifier cette hypothèse.

Les différentes théories expliquant l'émission électronique sont présentées au chap. 2 à la sect. 2.7.

7.2 Caractérisation des systèmes

7.2.1 Les agrégats Ag_n^+

Plusieurs études ont été réalisées sur les agrégats d'argent libres chargés positivement. Nous reportons ici la géométrie des états fondamentaux déterminée par Bonačić-Koutecký et collaborateurs [106]. Ils calculent l'état fondamental en utilisant le modèle de *Hartree-Fock* en tenant compte des effets relativistes des électrons pour les tailles $n = 2 - 9$. La fig. 7.1 représente les structures des agrégats de Ag_3^+ , Ag_5^+ , Ag_7^+ déterminées par ces auteurs. Les distances inter-atomiques sont comprises entre 2.7–2.9 Å. Les agrégats sont tridimensionnels pour $n \geq 5$.

¹Highly Oriented Pyrolytic Graphite

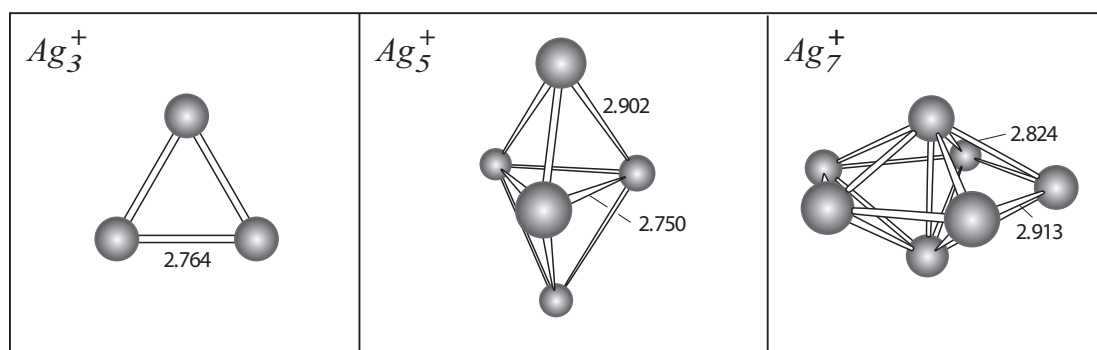


FIG. 7.1: Structure géométrique de Ag_3^+ , Ag_5^+ et Ag_7^+ . D'après [106]

La structure électronique a également été intensivement étudiée expérimentalement et théoriquement. Les calculs de la structure électronique des métaux de transitions sont plus complexes que pour les alcalins, qui n'ont qu'un électron de valence s^1 , à cause des électrons de la couche d . Néanmoins, l'argent atomique a la structure $4d^{10}5s^1$ c'est-à-dire que la couche $4d$ est complète et la couche $5s$ est incomplète, ce qui le rapproche de ce point de vue d'un alcalin. Certains comportements sont donc semblables, comme le potentiel de ionisation IP . Les agrégats neutres d'argent et d'alcalin de taille $N_m = 2, 8, 18, 20 \dots$ ont un IP élevé. Cette grandeur oscille avec la taille n , les agrégats de taille paire ayant un IP plus grand. Ces comportements ne sont pas dépendants du nombre d'atomes, mais du nombre d'électrons. Ainsi pour les agrégats chargés, ce sont les tailles impaires qui ont une plus grande énergie de ionisation et les tailles N_m sont déplacées de $+1$ ou -1 suivant la charge positive ou négative respectivement [10]. Le potentiel de ionisation pour Ag_n^+ est montrée par la fig. 7.2. On constate que $IP(n)$ est maximum pour $n = 1$ et $n = 2$ ($IP_{n=1} = 7.57$ eV). La stabilité des agrégats est fortement liée à IP , une grande stabilité correspondant à un IP élevé. Les variations de $IP(n)$ se retrouvent dans les spectres de masses d'agrégats produits par une source à pulvérisation, les tailles stables étant présentes en plus grand nombre.

7.2.2 Structure du HOPG

Le carbone a plusieurs formes de cristallisation, dont le graphite, présenté par le fig. 7.3. Sous cette forme, chaque atome de carbone est lié à trois autres atomes dans un plan, il n'y a pas de liaison pendante. La structure est hexagonale. Les plans atomiques (couches de graphite ou graphène) sont liés entre eux par des forces du type *Van der Waals*, beaucoup plus faibles que les liaisons covalentes dans les plans. Ce qui implique que les plans de carbones peuvent facilement glisser les uns sur les autres ou se séparer sans que la structure des couches soit modifiée. C'est une structure en couches du type *ABAB*, les centres des hexagones de *A* sont

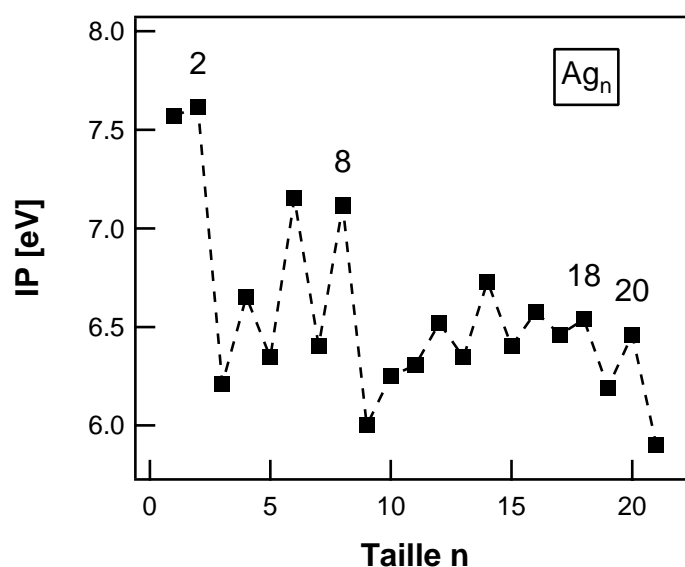


FIG. 7.2: Potentiel de ionisation vertical déterminé expérimentalement en fonction de la taille n des agrégats [107].

occupés par des atomes de B (voir fig. 7.3). Le HOPG (*Highly Oriented Pyrolytic Graphite*) est une mosaïque de mono-cristaux de graphite dont tous les plans de base sont parallèles. Cette structure permet d'obtenir des échantillons de plusieurs mm dont une surface est très plate et très pauvre en défauts. Les atomes de la surface n'ayant pas de liaisons pendantes, elle est chimiquement très peu réactive.

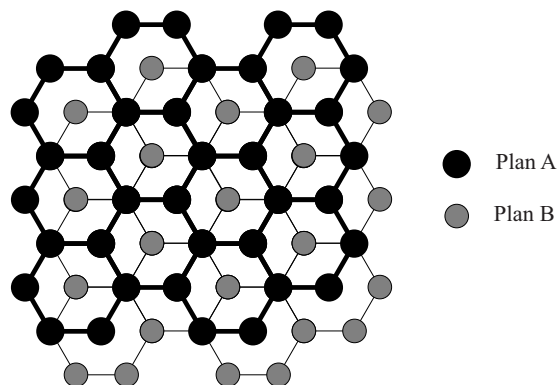


FIG. 7.3: Structure en couches du graphite (HOPG). Le plan A se trouve au-dessus du plan B .

La structure électronique du HOPG, représentée par la fig. 7.4, est définie principalement par les états délocalisés dans les plans de graphène, perpendiculaire à z . La densité d'états électroniques $DOS(E)$ est une fonction concave proche du niveau de Fermi et $DOS(E_F)$ est le point minimum, très proche de zéro. Ce qui implique que le HOPG est un conducteur ayant une très faible densité d'états au niveau de Fermi. En plus des états dans le plan, le HOPG possède des états p_z (z étant perpendiculaire au plan) étendus hors du plan. Ces états

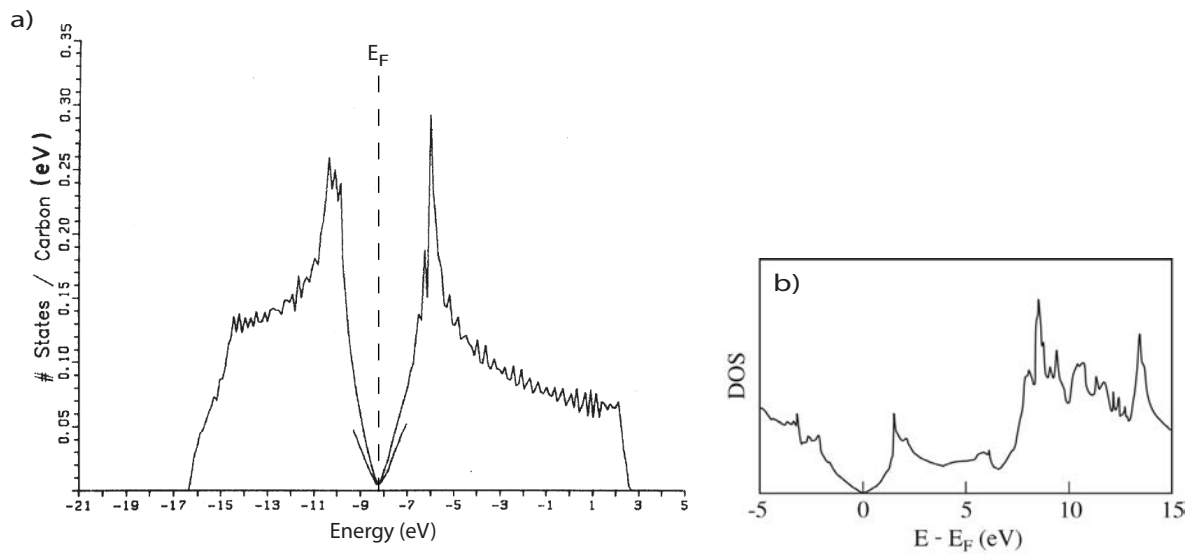


FIG. 7.4: Densité d'états électroniques théorique du graphite déterminée par R. C. Tatar, b) A. Snis. Adapté de [108] et [109]

représentent deux pics dans la densité d'états, visibles à la fig. 7.4 (a), l'un en-dessous du niveau de Fermi, l'autre au-dessus. Ces états sont les seuls à avoir une extension spatiale hors de la surface et peuvent interagir avec une particule proche de la surface [108, 110, 26]. Ce point a son importance à la sect. 7.4.5.

Le HOPG se différencie d'un métal par le fait qu'il a une très faible densité d'états électroniques au niveau de Fermi et que certains états ont une localisation hors du solide.

7.2.3 Surface Pt(111)

Le Pt est un métal qui cristallise dans une structure CFC². La surface (111) est donc une face compacte de structure hexagonale. La structure géométrique exacte n'ayant pas une grande importance par la suite de cette présentation, le lecteur est renvoyé au travail de G. Comsa pour plus de détails [111].

Le platine est un métal, sa densité d'états électroniques au niveau de Fermi est par conséquent non nulle, comme le montre la fig. 7.5.

7.3 Procédure expérimentale

Les mesures d'émissions sont réalisées dans la chambre de dépôt (sect. 4.3). La durée du processus d'émission est du même ordre de grandeur que l'impact, soit inférieure à 10^{-9} s. Les mesures ne nécessitent pas la conservation du système intact pendant des heures après

²cubique face centrée

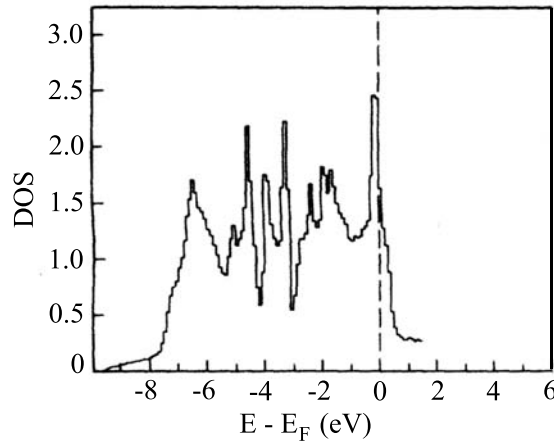


FIG. 7.5: Densité d'états occupés du Pt (électrons/(atome·eV)). Adapté de [112].

les impacts comme dans le cas des mesures STM présentées dans le chapitre précédent. Les conditions de vide sont donc moins rigoureuses et une pression de gaz résiduel de $1 \cdot 10^{-7}$ mbar est acceptable. Les agrégats Ag_n^+ sont produits par la source (sect. 4.2) et triés en taille. Leur énergie cinétique d'impact est définie par le potentiel appliqué à la surface :

$$E_{\text{cin}} = q(U_t - U_s) \pm \Delta E_0 \quad (7.1)$$

Où q est la charge de l'agrégat (positive dans notre cas), $U_t = 90$ V le potentiel de la cible de la source et $\Delta E_0 = 7.5$ eV est la largeur de la distribution énergétique du faisceau d'agrégats (sect. 4.2). L'énergie minimale utilisée pour ces mesures étant de 300 eV, nous négligerons ΔE_0 par la suite.

Le détecteur (sect. 4.3.5) est composé d'une cage de Faraday percée laissant passer une fraction α d'agrégats (la fraction $1 - \alpha$ est détectée et mesurée) et d'un channeltron détectant une proportion β d'électrons émis par la surface. Le nombre d'électrons émis par agrégat incident appelé *rendement d'émission* vaut :

$$\gamma^* = \frac{N_e}{N_a} \quad (7.2)$$

Où N_a est le nombre d'agrégats de taille n atteignant la surface et N_e le nombre d'électrons émis par la surface. En remplaçant par les valeurs connues,

$$\gamma^* = \frac{I_e}{I_a} \frac{1 - \alpha}{\alpha \beta} \quad (7.3)$$

Où I_e et I_a sont les courants mesurés d'électrons et d'agrégats. On définit l'émission électronique γ exprimée en électrons par atome incident par

$$\gamma = \frac{\gamma^*}{n} \quad (7.4)$$

Les constantes α et β sont définies par la géométrie du détecteur et les potentiels du channeltron. Ces constantes ne varient pas pendant une expérience. Ce détecteur ne permet pas de déterminer l'énergie des électrons émis par la surface, ni leur angle de sortie.

La procédure d'une mesure est la suivante :

- Préparation de la surface
 - HOPG : Les couches superficielles de l'échantillon sont retirées à l'aide d'une bande adhésive ("scotch") juste avant l'introduction dans la chambre de dépôt. L'échantillon est ensuite chauffé sous vide avant une mesure.
 - Pt(111) : La surface est bombardée par des ions de Ar^+ produits par le canon de nettoyage (sect. 4.3.3) puis recuite sous vide avant une mesure.
- Positionnement et réglage de la source : le quadrupôle de la source, le détecteur électronique (sect. 4.3.5) et la surface sont alignés sur un même axe. La distance entre ces objets est d'environ 5 mm. La source est mise en fonction³.
- Mesure de γ : le potentiel V de l'échantillon et les potentiels du détecteur sont variés de manière continue de V_{min} à V_{max} . Pour chaque valeur V , γ est déterminé par la mesure simultanée de I_e et I_a . Pour les détails de variations simultanées de potentiels de la cible et du détecteur, le lecteur est renvoyé à la sect. 4.3.5

7.4 Résultats

Le nombre γ^* d'électrons émis par agrégat incident a été mesuré pour des surfaces de Pt(111) et HOPG frappées par des agrégats⁴ Ag_n^+ ($n = 1 - 3, 4, 5, 8, 9$ pour le Pt et $n = 1 - 3, 5, 7, 8, 9$ pour le HOPG) ayant une énergie E_{cin} comprise entre 300 eV et 1800 eV pour HOPG et entre 400 et 1900 eV pour le Pt. Les mesures ont été acquises par pas de 10 eV pour le HOPG et 5 eV pour le Pt. Les courants primaires d'agrégats étaient de 10-200 pA et les γ^* mesurés entre $1 \cdot 10^{-6}$ et $3 \cdot 10^{-2}$. Les mesures les plus faibles correspondent à environ 10 électrons à détecter par seconde, ce qui est faible. Ceci explique les oscillations apparentes pour de faibles valeurs de γ^* . Elles sont plus petites que les incertitudes de mesure et ne sont pas reproductibles. Une discussion plus détaillée de ce sujet se trouve à la sect. 7.4.5.

Pour mieux comparer l'émission produite par des agrégats de tailles n différente, nous ne représentons pas γ^* , qui est l'émission électronique par agrégat, mais plutôt l'émission électronique par atome incident, soit $\gamma = \frac{\gamma^*}{n}$.

La fig. 7.6 présente la totalité des résultats en fonction de la vitesse d'impact v des agrégats. Ce paramètre apparaît comme étant plus important que l'énergie, car les courbes de $\gamma(v)$

³les détails se trouvent dans [82]

⁴dans cette section, l'atome (monomère) est considéré comme un agrégat

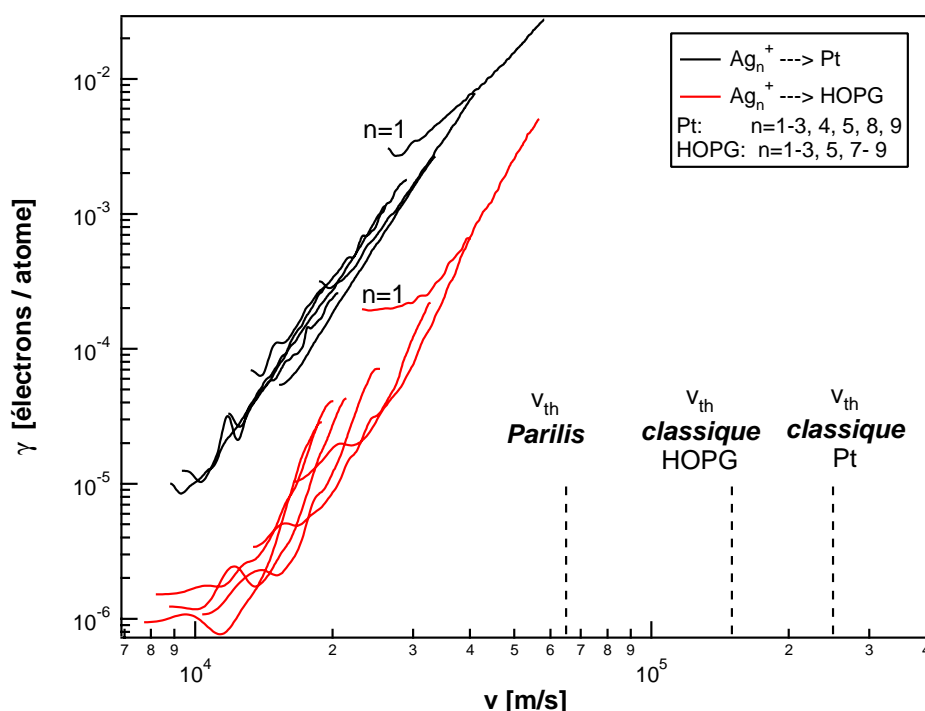


FIG. 7.6: Rendement d'émission $\gamma(v)$ pour des impacts de Ag_n^+ sur Pt et sur HOPG. Les seuils de vitesse des théories de Parilis et classique sont représentés (sect. 2.7.2). Les courbes représentant les petites tailles correspondent aux vitesses les plus élevées et inversement.

correspondant à une même surface sont regroupées. Ce regroupement est plus net pour le Pt que pour le HOPG, ce qui montre que, pour le Pt, l'effet de la taille (effet moléculaire) n'est pas très important. C'est-à-dire que l'émission produite par n atomes indépendants est équivalente à celles d'un agrégat de n atomes. Pour le HOPG, cet effet moléculaire est plus important : l'émission par atome d'un Ag_9^+ à $2 \cdot 10^4$ m/s est 7 fois plus grande que celle de Ag_3^+ à la même vitesse. Seul le monomère se distingue nettement des autres pour des vitesses inférieures à $4 \cdot 10^4$ m/s : γ atteint un minimum ($\gamma(v \rightarrow 0) \neq 0$), ce qui est probablement de l'émission potentielle. Toutes les courbes sont croissantes.

L'émission du HOPG est plus faible que celle du Pt pour toute la gamme de vitesses étudiées : $\gamma_{\text{HOPG}}(v) > \gamma_{\text{Pt}}(v)$.

La gamme de vitesses étudiées ($0.8 \cdot 10^4 - 6 \cdot 10^4$ m/s) est inférieure au seuil v_{th} correspondant au différentes théories connues de l'émission cinétique pour ces systèmes : la théorie de *Parilis* prévoit un seuil de vitesse de $v_{th} = 6 \cdot 10^4$ m/s et la théorie *classique* prévoit des seuils de $v_{th}(\text{HOPG}) = 15 \cdot 10^4$ m/s et $v_{th}(\text{Pt}) = 25 \cdot 10^4$ m/s pour HOPG et Pt respectivement. Ces seuils sont indiqués sur la fig. 7.6. Aucune de ces théories ne peut donc expliquer nos observations.

7.4.1 Emission potentielle de Ag_1^+

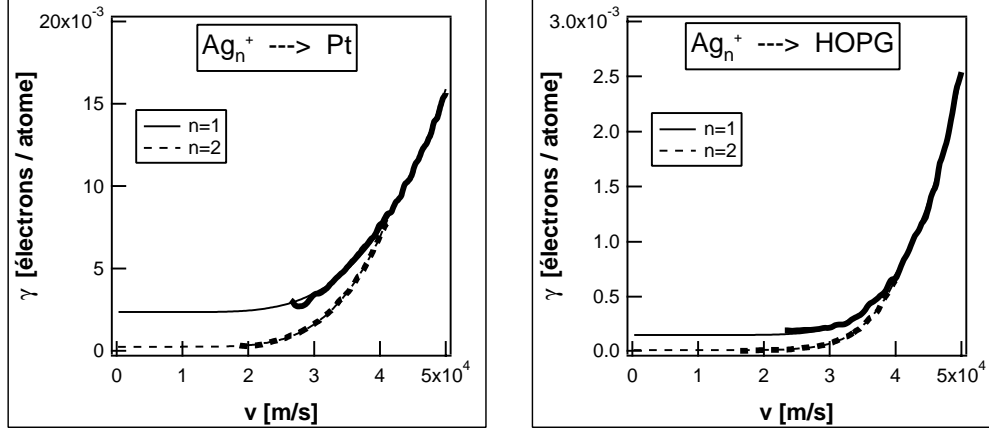


FIG. 7.7: Emission électronique provoquée par les impacts de Ag_1^+ et Ag_2^+ sur des surfaces de HOPG et Pt(111). L'émission potentielle ($\gamma(v) > 0$) n'est visible que pour le monomère sur les deux surfaces. Les courbes épaisses représentent les mesures, tandis que les fines sont les fonctions utilisées à la sect. 7.4.4.

La fig. 7.7 représente les courbes $\gamma(v)$ pour Ag_1^+ et Ag_2^+ sur Pt et HOPG. Les courbes fines sont les fonctions utilisées à la sect. 7.4.4. On note une différence de comportement entre le monomère et le dimère (ainsi que les autres agrégats). Il n'est pas possible expérimentalement de réaliser un impact à vitesse nulle, néanmoins les courbes indiquent que $\gamma_{n=1}(v=0) > 0$ alors que $\gamma_{n \geq 2}(v=0) \cong 0$. Cette émission à vitesse nulle est une émission potentielle (sect. 2.7.3) et ne peut avoir lieu que si l'énergie libérée par la somme de la neutralisation $W_i - W_\Phi$ et de la désexcitation W_{ex} de la particule incidente est supérieure au travail de sortie W_Φ de la surface. W_i est le potentiel de ionisation de la particule (voir fig. 2.12 au chap. 2). Ceci s'écrit (éq. 2.11 du chap. 2) :

$$W_i + W_{ex} > 2 \cdot W_\Phi \quad (7.5)$$

Dans notre cas, en considérant que les agrégats sont dans leur configuration électronique fondamentale, nous avons :

$$\begin{aligned} W_\Phi(\text{HOPG}) &= 4.65 \text{ eV} \\ W_\Phi(\text{Pt}) &= 5.65 \text{ eV} \\ W_i(\text{Ag}_n^+) &\leq 7.6 \text{ eV} \quad \text{pour } n \geq 1 \\ W_{ex}(\text{Ag}_n^+) &= 0 \text{ eV} \quad \text{pour } n \geq 1 \end{aligned}$$

Et donc la condition (7.5) n'est pas satisfaite, ce qui rend l'émission potentielle impossible pour toutes les tailles. Mais jusqu'à ce point, nous n'avons tenu compte que des états fondamentaux des systèmes ($W_{ex} = 0$), alors que les agrégats produits peuvent être excités après leur production. Ce phénomène est observé pour les atomes neutres [113]. Le temps qui sépare la création d'un agrégat et son impact est de l'ordre de 1 ms, ce qui est beaucoup plus que le temps de vie d'un état excité instable (la désexcitation par émission de photons est de l'ordre de $1 \cdot 10^{-9}$ s). Aucun agrégat ne peut donc atteindre la surface dans un état instable. Mais, s'il existe des états métastables dont la durée de vie est supérieure à 1 ms, ces derniers peuvent atteindre la surface. C'est le cas pour l'atome Ag_1^+ , comme le montre la fig. 7.8. Son état électronique fondamental est $4d^{10}$ et il existe des états métastables $4d^9 5s^1$ et $4d^8 5s^2$ dont l'énergie est supérieure d'environ 5 eV et 12 eV respectivement par rapport à l'état fondamental. La relaxation de l'atome est impossible par émission simple d'un photon, car un électron dans la couche $5s$ doit effectuer une transition dans la couche $4d$, ce qui représente un $\Delta l = +2$ qui ne correspond pas à l'émission d'un photon. L'énergie libérée par les processus de neutralisation et désexcitation provoqués par la collision de ce ion excité Ag_1^{+*} avec les surfaces de HOPG et Pt est supérieure au travail de sortie de ces deux surfaces, la relation (7.5) est donc satisfaite :

$$W_i + W_{ex} = 12.5 \text{ eV} > 11.3 \text{ eV} = 2 \cdot W_{\Phi}(\text{Pt}) > 2 \cdot W_{\Phi}(\text{HOPG})$$

L'existence de l'émission potentielle montre donc que des ions excités Ag_1^{+*} atteignent la surface et inversement l'absence d'émission potentielle pour $n \geq 2$ montre qu'il n'existe pas d'état métastable tel que la condition (7.5) soit vérifiée, ce qui n'est pas contradictoire. En effet, plus la taille n est grande, plus l'énergie de ionisation W_i est petite (fig. 7.2). Et plus n est grand, plus la densité d'états électroniques perd sa structure discrète et par conséquent les états métastables sont plus proches en énergie de l'état fondamental. Si $n \rightarrow \infty$ (solide) la densité d'états est continue et il n'existe pas d'état métastable.

7.4.2 Comparaison avec des mesures d'autres groupes

Comme le montre la fig. 7.6, le comportement de $\gamma(v)$ est croissant. Les fonctions sont "douces" et ne montrent pas de vitesse de seuil v_{th} pour laquelle l'émission serait nulle pour $v < v_{th}$. Les vitesses utilisées sont inférieures aux seuils déterminés par les théories "classiques" et de Parilis-Kishinevskii (voir sect. 2.7.2). Ces théories ne peuvent donc pas nous aider à expliquer l'émission observée. Le groupe de H. Winter a également mesuré l'émission électronique pour des systèmes où la vitesse d'impact est comparable à celle de nos mesures, notamment des ions Au_1^+ et Xe_1^+ entrant en collision avec de l'or [67]. Ces mesures sont représentées avec les nôtres (Ag_1^+ , Ag_3^+ et Ag_9^+ sur Pt) par la fig. 7.9. Bien que les systèmes soient

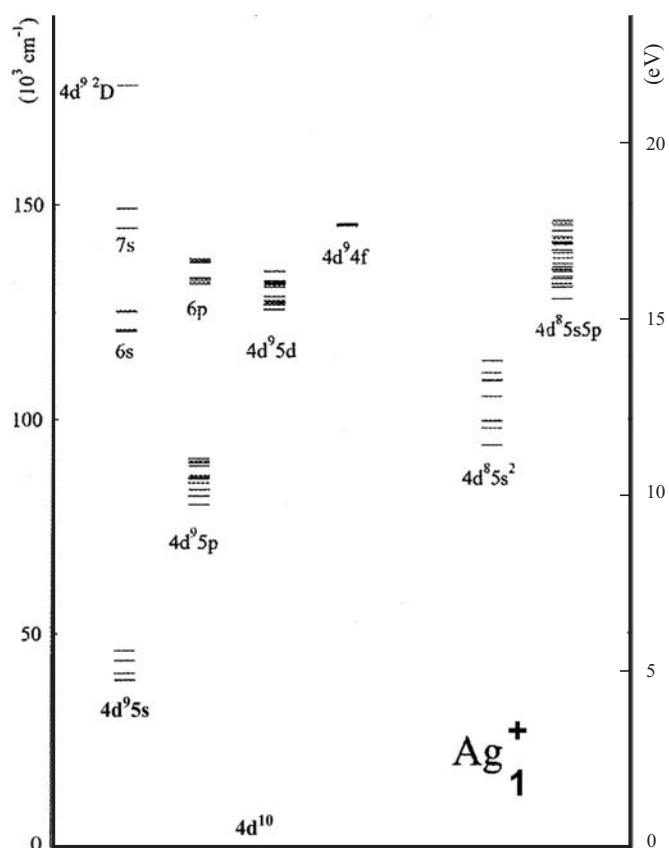


FIG. 7.8: Schéma d'énergie de Ag_1^+ . Adapté de [114].

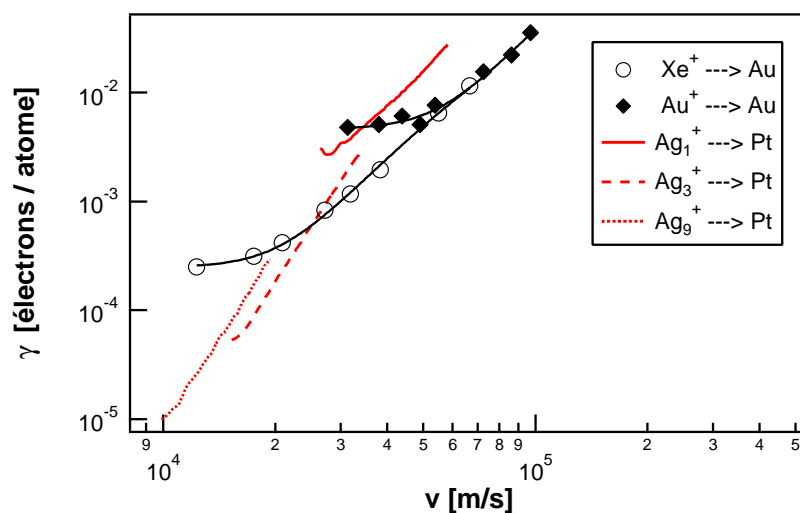


FIG. 7.9: Emission électronique par atome pour différents ions arrivant sur une surface métallique : Au_1^+ et Xe_1^+ sur Au et Ag_n^+ ($n = 1, 3, 9$) sur Pt. Les mesures sur Au proviennent de [67]. Les courbes de tendances pour Xe_1^+ et Au_1^+ sont calculées d'après notre modèle (éq. 7.22).

différents, les $\gamma(v)$ sont semblables. Pour expliquer le comportement de leurs courbes, ils ont développé un modèle d'excitation électronique du solide [67]. Ce modèle s'applique bien à nos mesures [90, 115], mais malheureusement, il repose sur des hypothèses trop restrictives et non vérifiées. Nous ne l'utiliserons donc pas ici, le lecteur est renvoyé à la référence [115] pour plus de détails.

A notre connaissance, aucune autre mesure de $\gamma(v)$ n'a été réalisée sur des systèmes comparables dans la gamme de vitesses utilisée, soit $1 \cdot 10^4 < v < 1 \cdot 10^5$ m/s et aucun autre modèle convaincant n'a été proposé. Nous avons donc développé un modèle très simple, probablement trop naïf, mais qui correspond étonnamment bien avec nos mesures et celles de H. Winter, comme le montre la fig. 7.9. Ce modèle est décrit dans la suite.

7.4.3 Excitations directes d'électrons

Lors du passage d'une particule dans un solide à une vitesse v , les systèmes électroniques du solide et de la particule sont perturbés et dans certains cas un ou plusieurs électrons acquièrent suffisamment d'énergie pour quitter le solide. Des expériences ont montré qu'une particule sans électron (H^+) produit une émission comparable et même supérieure à la même particule accompagnée d'un électron (H^0) [116]. Ce qui montre, dans ce cas, que les électrons ne proviennent pas obligatoirement de la particule, mais préférentiellement de la surface. La charge n'est pas un facteur critique pour l'émission cinétique.

Le passage de la particule peut être vu comme une perturbation du système électronique, responsable du changement d'état d'un électron, passant d'un niveau d'énergie ϵ à un niveau d'énergie $\epsilon' > \epsilon$. Une partie de l'énergie cinétique de la particule est ainsi transférée au système électronique. Les excitations se font principalement au niveau de Fermi E_F . En considérant le système électronique comme un gaz d'électrons libres, il est possible de déterminer l'expression du *stopping power* électronique $\frac{dE}{dx}$ [117]. Ce modèle, avec les hypothèses que le lecteur trouvera dans [117], prévoit une émission électronique si la vitesse d'impact de la particule est supérieure à :

$$v_{th} \geq \frac{W_{\Phi}}{2\hbar k_F} \quad (7.6)$$

En effet, au-delà de cette vitesse, les électrons du niveau de Fermi ont une probabilité non nulle d'acquérir une énergie supérieure à celle du niveau de vide et quitter le solide. Pour nos systèmes (HOPG et Pt), $v_{th} \cong 5 \cdot 10^5$ m/s, ce qui est supérieur aux vitesses utilisées dans ce travail. Ce modèle tel quel n'explique donc pas nos émissions électroniques.

Selon Z. Šroubek, en tenant compte du caractère semi-localisé des électrons proches de la surface, les électrons sont excités à toutes les énergies, même si la vitesse d'impact $v \rightarrow 0$ [118]. Avec cette hypothèse, l'émission électronique n'a pas de seuil. Mais une quan-

tification de l'émission est difficilement réalisable, étant donné que les hypothèses faites pour de faibles excitations proches du niveau de Fermi ne sont plus valables pour celles au-dessus du niveau de vide. Précisons que selon cette théorie, les électrons émis le sont par interaction directe avec la particule, les interactions entre électrons ne sont pas prises en compte.

7.4.4 Chauffage du gaz électronique

Théorie

Notre modèle reprend l'idée des excitations électroniques. Mais vu que le temps de présence t_h (h pour *heating*) de la particule en un point du solide est plus long que le temps t_e de relaxation du système électronique⁵, les électrons ne sont pas tous excités directement par la particule, mais le système a le temps de trouver localement un équilibre par interactions $e^- - e^-$. Ce dernier est un équilibre thermique auquel nous associons une température T_e et une distribution de Fermi-Dirac. Le temps t_h étant plus petit que le temps t_{ph} d'interactions avec les phonons (de l'ordre de 100 fs [119]), il est raisonnable de considérer T_e différent de la température ionique du solide. Cet "échauffement" a pour effet de promouvoir des électrons au-dessus du niveau de vide et certains sortent du solide.

On considère que la particule entre dans le solide en ligne droite et excite le système électronique que l'on considère comme un gaz d'électrons libres. Le libre parcours moyen des électrons émis est de l'ordre 1 nm, nous considérerons donc que les électrons émis proviennent d'un cylindre sous la surface de longueur $l \sim 1$ nm et de section S , que la particule traverse à vitesse v_0 constante (voir fig. 7.10). v_0 est la vitesse d'impact. On suppose que pendant le temps t_h de présence de la particule dans le cylindre, le gaz électronique est chauffé uniformément (on peut donc lui associer une température T_e) dans le cylindre et que les électrons hors du cylindre ne subissent pas de modification. Pour $t > t_h$, l'énergie du gaz électronique se dissipe hors du cylindre et dans les vibrations du réseau, ce qui abaisse T_e à la température initiale T_0 (~ 300 K).

On suppose encore que $\frac{T_e}{T_0} \gg 1$, ce qui permet de poser $T_0 = 0$ K et $\frac{T_e}{T_F} \ll 1$, où T_F est la température de Fermi de la surface⁶.

⁵si l'on considère que la particule a un rayon de quelques Å, le temps de perturbation t_h d'un point dans le solide est de l'ordre de 10 fs et t_e est de ~ 1 fs

⁶ T_F HOPG= $3 \cdot 10^5$ K et T_F Pt $\simeq 1 \cdot 10^5$ K

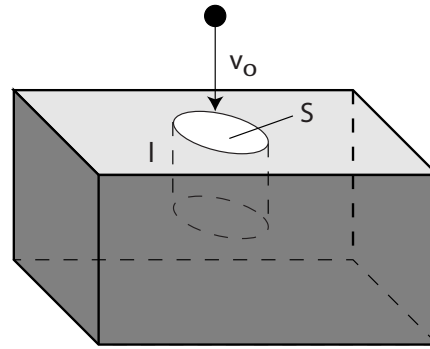


FIG. 7.10: Chauffage du gaz électronique sous la surface. Les électrons émis proviennent d'un volume cylindrique dont le gaz électronique est chauffé par la particule le traversant à la vitesse d'impact v_0 .

Résumons les différentes hypothèses :

$$\text{Chauffage local dans le cylindre} \quad (7.7)$$

$$\text{Modèle du gaz d'électrons libres 3D} \quad (7.8)$$

$$v < v_F \quad (7.9)$$

$$v = v_0 = cte \quad (7.10)$$

$$t_e \ll t_h \ll t_{ph} \quad (7.11)$$

$$\frac{T_e}{T_0} \gg 1 \quad (7.12)$$

$$\frac{T_e}{T_F} \ll 1 \quad (7.13)$$

$$T_0 = 0 \quad (7.14)$$

Calculons le nombre Γ^* d'électrons émis et la température T_e du gaz électronique après une augmentation d'énergie ΔU du gaz électronique dans le volume V provoqué par la particule incidente.

Commençons par calculer l'énergie ΔU déposée dans le gaz électronique par la particule. Si la vitesse d'impact est inférieure à la vitesse de Fermi du solide (hyp. 7.9), l'énergie dU transmise par la particule aux électrons sur une distance dx est une fonction linéaire de la vitesse [120], qui peut s'écrire [121] :

$$\frac{dU}{dx} = \beta v \quad \text{avec} \quad \beta = m\rho\sigma_t v_F \quad (7.15)$$

Où m est la masse de l'électron libre, ρ est la densité volumique des électrons libres et σ_t est la section efficace de transport. L'expression de β est valable pour l'impact de ions légers, ce qui n'est pas le cas de l'argent. Pour des ions lourds, la formule de Lindhard-Scharff [120] est une meilleure approximation. Néanmoins, le point important est la linéarité entre $\frac{dU}{dx}$ et v .

Comme $v = v_0 = cte$ sur l (hypothèse (7.10)) :

$$\boxed{\Delta U = \beta l v} \quad (7.16)$$

A présent calculons l'augmentation de température T_e . En tenant compte de l'hypothèse (7.13), la chaleur massique C_V du gaz électronique tridimensionnel est donnée par [122] :

$$C_V = \alpha T \quad \text{avec} \quad \alpha = \frac{\pi^2 k_B^2 \rho}{2E_F} \quad (7.17)$$

Où E_F est l'énergie de Fermi et k_B la constante de Boltzmann. Donc l'énergie thermique dans le volume V est :

$$\Delta U = \int_{T_0=0}^{T_e} C_V \cdot V dT = \frac{\alpha V}{2} T_e^2$$

Soit avec $V = l \cdot S$:

$$T_e = \sqrt{\frac{2\Delta U}{\alpha l S}}$$

Et en insérant (7.16) on obtient la température électronique du cylindre :

$$\boxed{T_e = \sqrt{\frac{2\beta}{\alpha S}} \cdot \sqrt{v}} \quad (7.18)$$

Le courant électronique J par unité de temps et de surface émis par un solide est donné par l'équation de *Richardson-Dushman* [123] :

$$J = \frac{4\pi q m k_B^2}{h^3} \cdot T_e^2 \cdot e^{-\frac{W}{k_B T_e}} \quad (7.19)$$

Où $W = W_\Phi$ est le travail de sortie et q est la charge de l'électron. Si le gaz électronique est "chaud" pendant $t_h = \frac{l}{v}$, alors le nombre d'électrons Γ^* émis du cylindre est :

$$\Gamma^* = \frac{l}{v} \cdot \frac{S}{q} \cdot J = \frac{l}{v} \cdot S \cdot \frac{4\pi m k_B^2}{h^3} \cdot T_e^2 \cdot e^{-\frac{W}{k_B T_e}} \quad (7.20)$$

En insérant l'éq. (7.18) et avec $V = l \cdot S$:

$$\Gamma^* = V \cdot \frac{4\pi m k_B^2}{h^3} \cdot \frac{2\beta}{\alpha S} \cdot \exp\left(-\frac{W}{k_B} \sqrt{\frac{\alpha S}{2\beta}} \cdot \frac{1}{\sqrt{v}}\right) \quad (7.21)$$

Les mesures expérimentales $\gamma^*(v)$ sont la somme de l'émission cinétique (modélisée par $\Gamma^*(v)$), de l'émission potentielle (PE) et du bruit de fond⁷. Ces deux dernières valeurs sont indépendantes de v . Ainsi, selon notre modèle, l'émission électronique $\gamma^*(v)$ exprimée en électrons par agrégat⁸ est :

⁷signal mesuré en absence d'agrégat

⁸ $\gamma^*(v) = n \cdot \gamma(v)$ où $\gamma(v)$ est l'émission par agrégat de taille n

$$\gamma^*(v) = \Gamma^*(v) + C$$

Ce qui donne :

$$\gamma^*(v) = AB^2 \cdot e^{-\frac{1}{B} \cdot \frac{1}{\sqrt{v}}} + C \quad \text{avec} \quad \begin{cases} A = V \cdot \frac{4\pi m W^2}{h^3} \\ B = \frac{k_B}{W} \sqrt{\frac{2\beta}{\alpha S}} \\ C = \text{const} \geq 0 \end{cases} \quad (7.22)$$

Et la température électronique T_e est donnée par :

$$T_e = \frac{BW}{k_B} \sqrt{v} \quad (7.23)$$

En remplaçant α et β et par leurs expressions (7.15) et (7.17) :

$$A = V \cdot \frac{4\pi m W^2}{h^3} \quad (7.24)$$

$$B = \frac{2}{\pi} \frac{(2m)^{\frac{1}{4}} E_F^{\frac{3}{4}}}{W} \sqrt{\frac{\sigma_t}{S}} \quad (7.25)$$

Les grandeurs physiques V (volume d'émission) et $l \cdot \sigma_t$ (longueur du volume et section efficace de transport) peuvent être déterminées par les paramètres A et B :

$$V = A \cdot \frac{h^3}{4\pi m W^2} \quad (7.26)$$

$$l \cdot \sigma_t = AB^2 \frac{\pi}{16 \cdot \sqrt{2}} \left(\frac{h}{\sqrt{m E_F}} \right)^3 \quad (7.27)$$

La relation (7.22) est positive, monotone croissante et $\gamma(v=0) = C$. Elle dépend de trois paramètres, A , B et C . Selon les éq. (7.24 et 7.25), les paramètres A et B sont liés aux valeurs connues W_Φ et E_F de la cible ainsi qu'aux valeurs V , l et σ_t . Ainsi, par la détermination expérimentale de A et B , il est possible, si le modèle est correct, de déterminer les paramètres physiques V et $l \cdot \sigma_t$ (éq. 7.26 et 7.27).

La température $T_e(v)$ dépend directement du paramètre B et peut facilement être évaluée par l'éq. (7.23) et comparée aux hypothèses (7.12) et (7.13).

Finalement, si $C > 0$ et est supérieur au bruit de fond, alors de l'émission potentielle existe.

Application aux mesures

Nous rappelons que les hypothèses utilisées pour ce modèle sont très fortes et restrictives et ne correspondent pas aux processus réels. Nous ne nous attendons donc pas à déterminer

des valeurs exactes de paramètres physiques tels que V , σ_t et S . Néanmoins, chacune de nos courbes expérimentales correspond très bien à une courbe $\gamma^*(v)$ définie par le modèle (éq. 7.22). Nous présentons ici les valeurs des paramètres $A_i(n)$, $B_i(n)$ et $C_i(n)$ utilisés. n est la taille de l'agrégat et i représente la surface utilisée (Pt ou HOPG).

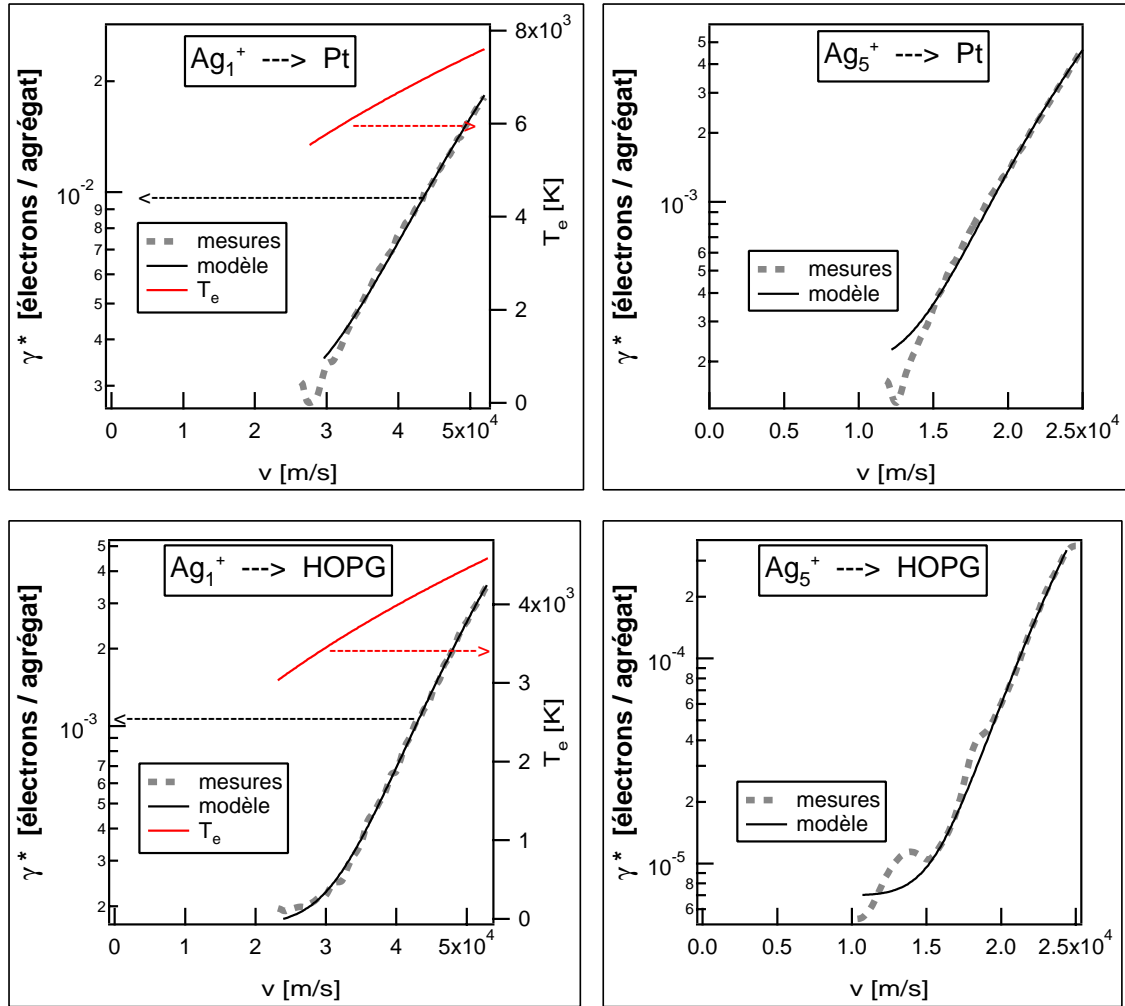


FIG. 7.11: Emission électronique $\gamma^*(v)$ expérimentale et déterminée par l'éq. (7.22) pour Ag_1^+ et Ag_5^+ entrant en collision avec du Pt et HOPG. Pour $n=1$, la température T_e déterminée par l'éq. (7.23)

La fig. 7.11 donne l'exemple des courbes pour Ag_1^+ et Ag_5^+ . Les températures électroniques T_e calculées avec la relation (7.23) sont également données pour $n=1$. Pour toutes nos mesures, T_e est compris entre 2500 K et 8000 K, ce qui est cohérent avec les hypothèses (7.12) et (7.13).

Le paramètre C correspond à $\gamma^*(v = 0)$, soit la somme de l'émission potentielle et du bruit de fond. La fig. 7.12 représente les paramètres C_{Pt} et C_{HOPG} en fonction de la taille n des agrégats utilisés. Pour les deux surfaces, $C_i(n = 1) > C_i(n \geq 2) > 0$. Les valeurs de

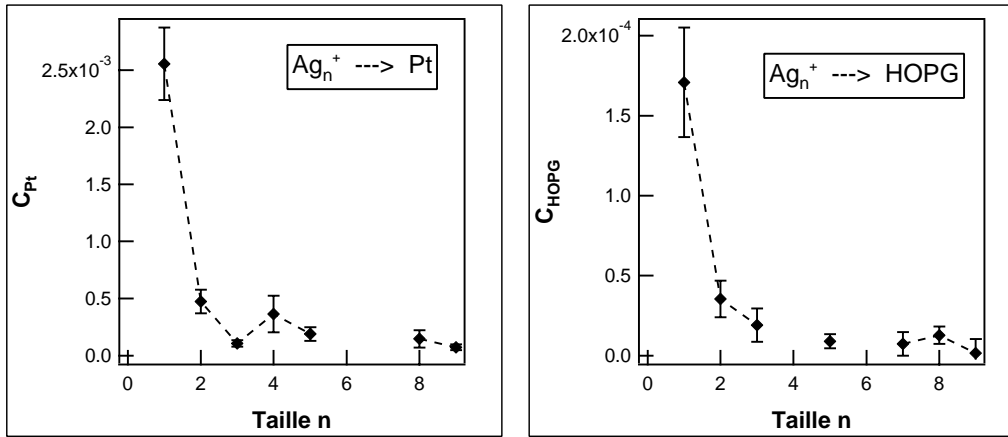


FIG. 7.12: Paramètres C_{Pt} et C_{HOPG} de l'éq (7.22) en fonction de la taille n des agrégats Ag_n^+ utilisés pour la correspondance avec nos mesures.

$C_i(\geq 2)$ sont comparables au niveau de bruit et ne peuvent donc pas être considérées comme de l'émission potentielle, tandis que $C_i(n = 1)$ sont au-dessus du bruit de fond et indiquent donc une émission potentielle pour le monomère, ce que nous avons expliqué précédemment (sect. 7.4.1).

La fig. 7.13 montre les paramètres $A_i(n)$ et $B_i(n)$ utilisés, ainsi que la relation entre $B_{Pt}(n)$ et $B_{HOPG}(n)$. Le volume d'émission $V_i(n)$, indiqué sur l'échelle de droite des graphiques, est déterminé par la relation (7.26).

Les valeurs de $V_{HOPG}(n)$ pour le HOPG sont supérieures d'environ un facteur 100 à celles pour le Pt. Nous obtenons $V_{Pt} \simeq 10 \text{ nm}^3$ et $V_{HOPG} \simeq 1 \cdot 10^3 \text{ nm}^3$. Nous n'expliquons pas cette différence, provenant probablement du fait que l'établissement de la température T_e se fait de manière différente dans les deux matériaux. Ces valeurs sont en accord avec la physique de l'impact : le volume minimal est défini par $h \cdot S' \simeq 1 \text{ nm}^3$, où h est la profondeur d'implantation et S' la section de l'agrégat. Le volume maximal est défini par la vitesse de propagation de l'excitation électronique par les électrons au niveau de Fermi. Ce volume est estimé grossièrement, pour un temps d'impact de 50 fs, à $10 \cdot 10^3 \text{ nm}^3$. Nos valeurs sont donc comprises dans cette fourchette.

Les $B_i(n)$ sont liés, d'après l'éq. (7.25) au rapport de σ_t et S , tous deux inconnus. Nous en reparlerons plus loin. Nous remarquons que $B_{Pt}(n) > B_{HOPG}(n) \forall n < 10$ et qu'ils sont compris entre $3 \cdot 10^{-4}$ et $7 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{\frac{1}{2}} \cdot \text{m}^{-\frac{1}{2}}$.

Un comportement similaire de A et B sur les deux surfaces montre un effet significatif de la taille des agrégats. Ce comportement n'est pas monotone, comme nous aurions pu l'imaginer, mais comporte de fortes oscillations, particulièrement pour $n = 1, 2, 3$. Il est probable que ces oscillations diminuent avec des tailles plus élevées. L'ajout d'un atome à un agrégat déjà

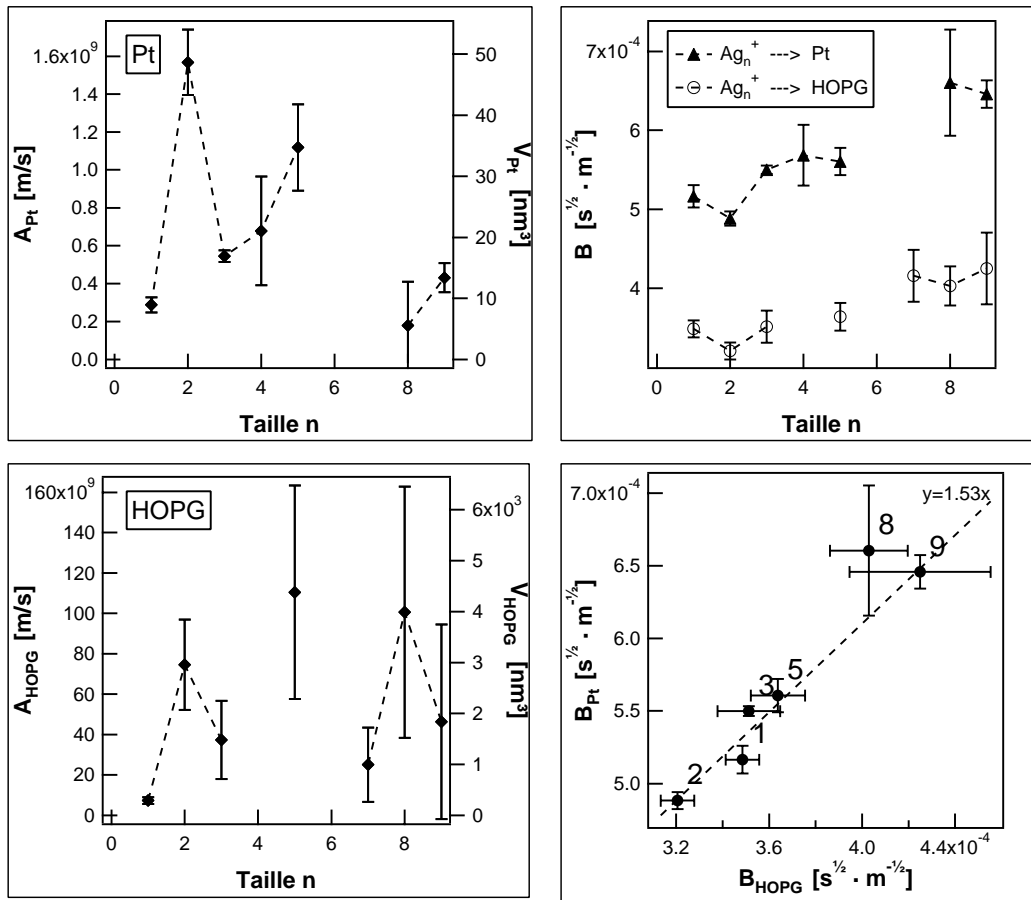


FIG. 7.13: Paramètres $A_i(n)$ et $B_i(n)$ de la relation (7.22) utilisés pour la correspondance avec nos mesures pour $i = Pt$ et HOPG. Le graphique du bas à droite montre que les $B_{Pt}(n)$ et $B_{HOPG}(n)$ sont liés par une relation linéaire.

grand devrait créer moins d'effet que l'ajout d'un atome à un monomère. Sans tenir compte de ces oscillations, $B_{Pt}(n)$ et $B_{HOPG}(n)$ sont des fonctions globalement croissantes, ce qui est cohérent avec l'éq. (7.25) : les seuls termes dépendants de n sont $\sigma_t(n)$ et $S(n)$. $\sigma_t(n)$ doit être une fonction globalement croissante, car l'interaction entre la surface et l'agrégat augmente globalement avec la taille. Et $S(n)$ doit dépendre principalement de la surface et ne pas augmenter avec la taille, pour autant que $\frac{\sigma_t}{S} \ll 1$. Malheureusement, le manque de mesure ne permet pas de clarifier ces points. Des mesures d'émissions électroniques pour des tailles plus grandes ($n > 10$) seraient nécessaires.

Les paramètres $B_{Pt}(n)$ et $B_{HOPG}(n)$ sont liés par une relation linéaire, comme l'illustre le graphique en bas à droite de la fig. 7.13. Cette relation montre qu'il existe un effet de la taille similaire pour les deux surfaces. Il est alors possible d'écrire $B_i(n)$, qui est proportionnel à $\frac{\sigma_t}{S}$

(éq. 7.25), comme le produit de deux fonctions u et w ne dépendant chacune que de i ou de n :

$$B_i(n) = u(i) \cdot w(n) \quad (7.28)$$

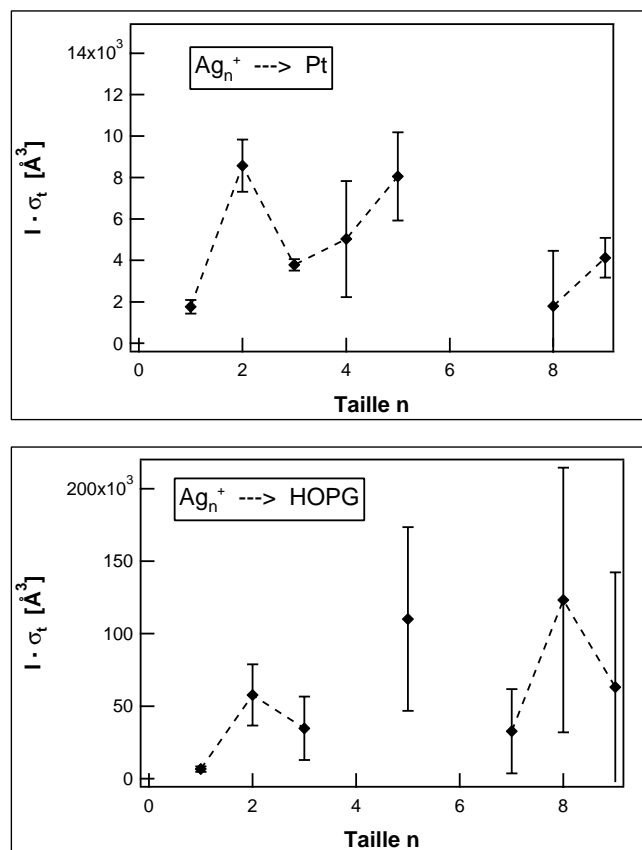


FIG. 7.14: Evolution de $l \cdot \sigma_t$ en fonction de n pour une surface de Pt et de HOPG. Selon les hypothèses du modèle, $l \simeq 10 \text{ \AA}$.

La détermination des paramètres A_i et B_i nous permettent de calculer V , σ_t et S (éq. 7.25 et 7.26). Selon les hypothèses du modèle, $V = l \cdot S$ où l est indépendant du matériau et des agrégats. On peut donc déterminer $\sigma_t(n)$ (éq. 7.27). $l \cdot \sigma_t$ est montrée à la fig. 7.14. Le comportement oscillatoire observé précédemment pour A_i et B_i est toujours visible pour les petites tailles ($n = 1, 2, 3$), mais les incertitudes pour les tailles plus élevées ne nous permettent pas de déterminer si le comportement est oscillatoire ou monotone. Selon les hypothèses, l est estimé à 1 nm, ce qui donne σ_t de l'ordre de 200 à 1000 \AA^2 pour le Pt et 500 à $10 \cdot 10^3 \text{ \AA}^2$ pour le HOPG. Selon M. J. Puska et A. P. Pathak, σ_t correspondant à des atomes légers ($Z < 20$ a.m.u.) est de l'ordre de 0.1-10 \AA^2 [124, 125], ce qui est nettement inférieur à nos résultats. Rappelons que nous avons exprimé le *stopping power* en considérant la particule comme légère (éq. 7.15), ce qui n'est pas le cas ($Z(\text{Ag}) = 47$). On s'attend à des σ_t plus élevés pour des particules lourdes, mais restant inférieurs à nos mesures.

Les valeurs physiques obtenues par les paramètres A , B et C sont, dans une certaine mesure, compatibles avec des grandeurs réelles. Le plus grand désaccord concerne la valeur de σ_t . Ceci montre que notre modèle est applicable au système réel, mais il est beaucoup trop simple tel qu'il est proposé. En effet, on suppose que l'agrégat traverse le volume V à vitesse constante. Ceci peut être une bonne approximation pour le cas de Ag_n^+ entrant en collision avec du graphite où des mesures ont montré que les agrégats pénètrent de plusieurs nanomètres sous la surface [91]. Néanmoins, il faudrait tenir compte de la décélération réelle des agrégats. Le HOPG est un matériau "mou" par rapport aux Pt, ce qui signifie que les agrégats ne pénètrent que très peu dans le Pt. Mais la quantité d'énergie totale pourrait être du même ordre de grandeur et mener à un chauffage électronique du même type. Une autre hypothèse très restrictive est le fait de considérer que seul un volume V est chauffé à une température T_e constante. S'il est effectivement possible de parler de température électronique (ce qui implique un équilibre local), elle n'est pas constante sur le volume chauffé et une description plus détaillée doit tenir compte de cette variation. Finalement, nous traitons les électrons comme un gaz d'électrons libres, ce qui correspond seulement dans une certaine mesure aux surfaces étudiées. Un modèle plus exact des électrons devrait être utilisé, notamment pour le HOPG.

En résumé, malgré des hypothèses assez fortes, notre modèle s'accorde étonnamment bien avec nos mesures et montre des effets importants de la taille des agrégats. Une modélisation plus détaillée du processus de chauffage du gaz électronique devrait permettre de déterminer les constantes physiques, notamment σ_t , de manière plus précise. La comparaison de cette valeur pour le monomère avec une valeur connue permettrait de valider ce processus d'émission électronique.

7.4.5 Dynamique d'échange de charges

Des résultats obtenus par le groupe de K. H. Meiwes-Broer semblent montrer que l'émission électronique induite par l'impact d'agrégats chargés reflète la dynamique d'échange de charges entre les agrégats et la surface [126, 26, 127]. Si cela se révélait être vrai, il serait possible de mieux connaître la structure électronique des agrégats. Ces mesures montrent que l'émission γ^* d'électrons par agrégat positivement⁹ ou négativement¹⁰ chargé entrant en collision avec une surface de HOPG oscille en fonction de la taille n pour une même énergie d'impact. Si la surface est remplacée par une cible d'aluminium (ou un autre métal), l'émission électronique décroît avec n sans oscillation marquante. La fig. 7.15 illustre ces résultats pour des agrégats Pt_n^- ayant une énergie cinétique d'impact de 500 eV.

Cette différence de comportement est, selon ces auteurs, liée à la différence de structure

⁹ Pb_n^+
¹⁰ $\text{Pt}_n^-, \text{Pb}_n^-$

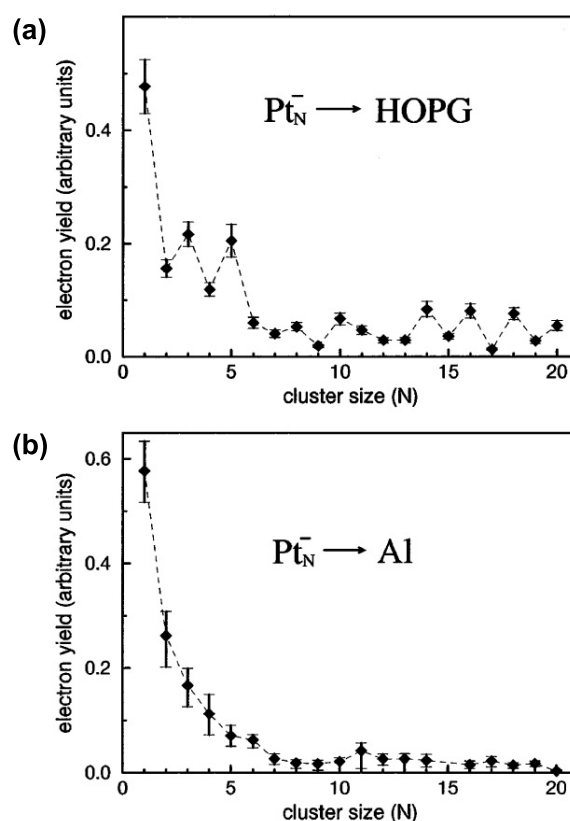


FIG. 7.15: Emission électronique γ^* mesurée en fonction de la taille n des agrégats Pt_N^- entrant en collision avec une surface de : (a) HOPG (des oscillations sont visibles), et (b) une surface d'aluminium (pas d'oscillation). Dans les deux cas, l'énergie d'impact est de 500 eV (d'après [26]).

électronique des deux cibles :

- L'aluminium est un métal et sa densité d'états électroniques $\rho(E)$ est une fonction continue, ne montrant pas de pic marqué. La bande de conduction est donc un continuum d'états sur plusieurs eV. Si un agrégat chargé s'approche de la surface, la neutralisation a une probabilité d'avoir lieu avant l'impact, à une distance de quelques Å par effet tunnel. Plus la vitesse d'approche est faible¹¹, plus l'agrégat a une grande probabilité d'être neutralisé au moment de l'impact.
- Le HOPG a une structure électronique plus complexe, décrite sous 7.2.2 : la densité d'états $\rho(E)$ de la bande de conduction est également continue, mais les états p_z (z étant perpendiculaire à la surface) ont des énergies bien définies comprises dans deux bandes très minces ($\Delta E < 1$ eV) et ce sont les seuls états à être localisés dans la direction z . Une particule approchant la surface va donc interagir avec ces états d'énergies proches et l'état de charge de la particule va subir des oscillations amorties dans le temps. Si $\Delta E = 0$ (état discret), l'amortissement est nul. La probabilité que le ion soit

¹¹plus la taille de l'agrégat est grande pour une énergie fixe

neutralisé à l'impact est donc une fonction oscillante amortie de la vitesse d'impact, qui dépend de n pour des agrégats ayant une énergie cinétique d'impact identique. Ces oscillations sont connues sous le nom d'*oscillations Stückelberg* et sont observées lors de la neutralisation de ions réfléchis par une surface [128, 129].

Les auteurs proposent donc que l'émission électronique soit une fonction monotone de la probabilité p que l'agrégat atteigne la surface en étant chargé, ce qui expliquerait le comportement $\gamma^*(n)$. Si ce modèle est correct, il implique que si $\gamma^*(n)$ est oscillatoire pour une énergie d'impact fixe, alors $\gamma^*(v)$ pour le même système et une taille n doit également montrer des oscillations.

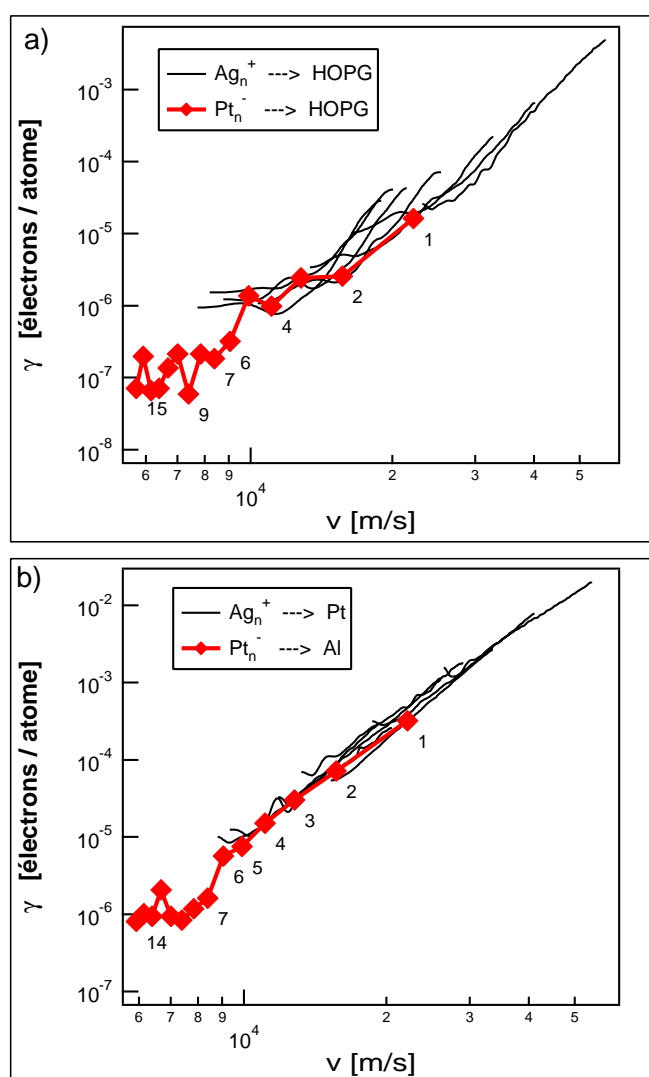


FIG. 7.16: Comparaison de nos mesures $\gamma^*(v)$ avec celles du groupe de Meiwes-Broer pour une cible de HOPG (a) et métallique (b). La contribution de l'émission potentielle pour $n = 1$ a été déduite.

Nos courbes de $\gamma^*(v)$, illustrées par la fig. 7.6, ne montrent pas d'oscillations reproduc-

tibles, que ce soit sur du HOPG ou sur du métal (Pt). Les oscillations apparentes pour de faibles vitesses sont plus petites que les erreurs dues au faible taux de comptage d'électrons. Nous pouvons donc affirmer que si des oscillations existent, elles sont plus petites que les erreurs de mesure.

Nous avons vu précédemment que le nombre d'électrons émis par atome incident dépend peu de la taille de l'agrégat. Toutes les courbes de $\gamma(v)$ pour une surface donnée se retrouvent sur une même courbe, ce que montre la fig. 7.16. La contribution de l'émission potentielle pour Ag_1^+ a été déduite. Nous avons déterminé l'émission électronique $\gamma(v)$ pour les mesures de Meiwes-Broer et al. Leurs résultats sont obtenus pour différentes tailles d'agrégats à même énergie, ce qui correspond à des vitesses d'impact différentes. Malheureusement leurs mesures sont relatives. Pour avoir une comparaison avec nos mesures, nous normalisons $\gamma(n)$ tel que :

$$\gamma_{\text{Pt}_1^-}(v) = \gamma_{\text{Ag}_3^+}(v)$$

Les courbes qui en résultent pour une cible de HOPG et métallique sont présentées par la fig. 7.16.

Premièrement, nous constatons que nos courbes et celles de Meiwes-Broer et al. pour une cible métallique et HOPG sont semblables. Deuxièmement, les oscillations observées par Meiwes-Broer et al. sont de la même amplitude que les oscillations de nos courbes qui ne sont pas reproductibles, car elles proviennent du faible taux de comptage. Avec notre dispositif expérimental, nous ne pouvons donc pas vérifier si ces oscillations existent, mais étant donné que leur système expérimental n'est probablement pas plus performant que le nôtre (le courant primaire d'agrégats n'est pas plus élevé), nous pouvons interpréter les oscillations observées comme les fluctuations de mesure. Si la cible est métallique, le taux de comptage est plus grand et les oscillations ne sont plus visibles.

Pour avoir une deuxième comparaison entre nos mesures et celles de Meiwes-Broer et al., nous avons déterminé l'émission électronique par agrégat comme fonction de la taille pour une énergie de 500 eV. Les points obtenus $\gamma^*(n)$ sont ainsi directement comparables avec les résultats de la fig. 7.15 et sont montrés à la fig. 7.17. Les valeurs $\gamma^*(500 \text{ eV})$ sont déterminées sur une fenêtre de 450-550 eV.

A nouveau, nous voyons une concordance générale entre les courbes, mais pas de différence marquante de comportement entre une cible métallique et de HOPG.

7.5 Conclusion

Nous avons étudié l'émission électronique induite par l'impact de Ag_n^+ sur une surface de HOPG et Pt dans la gamme de vitesse de $1 \cdot 10^4 - 1 \cdot 10^5$ m/s. Le nombre moyen $\gamma(v)$

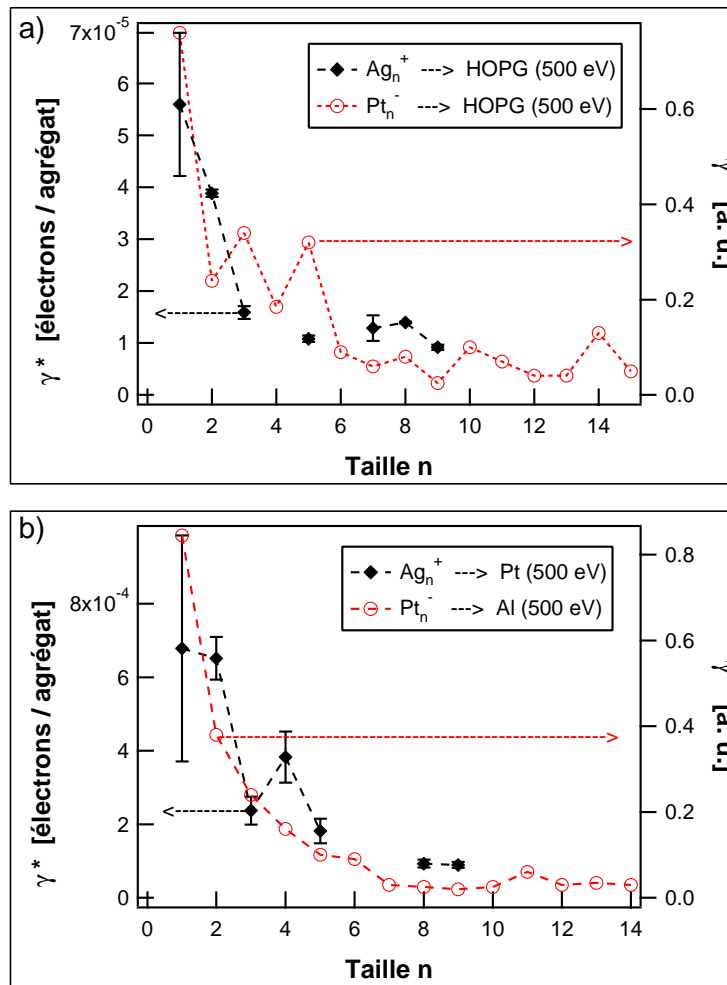


FIG. 7.17: Comparaison des mesures $\gamma^*(n)$ de Meiwes-Broer avec les nôtres pour une cible de a) HOPG, b) métallique pour $E_{cin} = 500$ eV. La contribution de l'émission potentielle pour Ag_1^+ a été déduite. Nos mesures sont les moyennes de $\gamma^*(E)$ de 450-550 eV

d'électrons émis par atome (rendement) est compris entre $1 \cdot 10^{-6}$ et $2 \cdot 10^{-2}$. Le rendement est plus faible pour le HOPG que pour le Pt. Toutes les courbes $\gamma(v)$ sont croissantes monotones. Une contribution d'émission potentielle est mise en évidence uniquement pour Ag_1^+ pour les deux surfaces, montrant que des atomes métastables atteignent la surface. En soustrayant cette contribution, le rapport $R_n(v) = \frac{\gamma_n(v)}{\gamma_1(v)}$, définissant l'effet moléculaire, est compris entre 1 et 9 pour le HOPG et entre 1 et 2 pour le Pt. L'émission observée peut être interprétée, selon notre modèle, par le chauffage local du gaz électronique causé par le passage de la particule. Malgré des hypothèses qui peuvent sembler éloignées de la réalité, la fonction $\gamma(v)$ de notre modèle coïncide très bien avec nos mesures, donnant une température électronique comprise entre 2500 K à 8000 K, ce qui est raisonnable. Le comportement oscillatoire des paramètres A et B liés à des grandeurs physiques (éq. 7.24 et 7.25), montre un comportement oscillatoire

avec la taille n . Les paramètres physiques déterminés par le modèle et les mesures de $\gamma(v)$ sont compris dans des gammes raisonnables, mis à part σ_t qui est probablement supérieur à sa vraie valeur. Une modification du modèle le rendant plus proche du processus réel, devrait permettre de mieux comprendre ces comportements.

Chapitre 8

Conclusion

Un nouveau microscope à effet tunnel à température variable a été développé. Sa configuration rigide permet des mesures topographiques de surfaces sans découpler l'enceinte du STM du reste de l'appareillage.

A l'aide de ce STM, nous avons réalisé des mesures de l'emplacement et de la taille d'îles d'or sur une surface de $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$. Ces îles sont formées soit par dépôt d'atomes d'or indépendants, soit d'agrégats d'or triés en taille contenant de 3 à 9 atomes. L'énergie cinétique des agrégats varie entre ~ 0.2 eV (dépôt d'atomes thermiques) et 4500 eV. La température de la surface pendant le dépôt est de 300 K. La surface est ensuite recuite jusqu'à 900 K.

Si les agrégats ou atomes sont déposés à moins de 100 eV, des îles sont visibles à 300 K, ce qui prouve que l'or diffuse sur la surface et que les atomes se regroupent. Un recuit à 800 K provoque l'augmentation de la taille moyenne des îles. Pour des îles de plus de 3 Å de haut, la forme des îles ne dépend que du nombre d'atomes qu'elles contiennent et non de la nature du dépôt ou du recuit.

Lorsque l'or est déposé sous forme d'atomes, les îles se trouvent en majorité sur les marches atomiques, alors que si le dépôt est réalisé sous forme d'agrégats¹, les îles sont uniformément réparties sur la surface. Cette différence influe également sur la hauteur moyenne des îles, plus élevée pour des dépôts atomiques. Cette différence est visible pour plus de 0.02 ML d'or déposé.

L'énergie d'impact joue un rôle prédominant sur la mobilité et le nombre d'atomes mobiles. Une grande énergie d'impact diminue la taille des îles. Il est probable que les agrégats restent implantés à leur point d'impact, augmentant la densité des îles. La taille des agrégats, l'énergie d'impact, la quantité d'or déposé et la température de recuit sont quatre paramètres qui permettent de définir la taille moyenne et la densité des îles sur le TiO_2 , donnant l'espoir²

¹ $n = 3, 7, 9$

²aucune étude n'affirme que les agrégats implantés ont la même efficacité que ceux qui ne le sont pas

de créer un catalyseur ayant une efficacité maximale. Un modèle de diffusion et de stabilisation est esquissé, en accord avec nos observations.

Les courbes d'émissions électroniques $\gamma(v)$ induites par l'impact de Ag_n^+ ($n = 1 - 9$, $v = 10^4 - 10^5$ m/s) sur des surfaces de HOPG et Pt sont des courbes croissantes en v . Le monomère provoque une émission potentielle avec les deux surfaces, ce qui n'est pas le cas des agrégats. Dans ce cas aucune émission n'est observée. Cette émission potentielle est causée par des Ag_1^{+*} excités dans un état métastable³ lors de leur production.

Un effet moléculaire plus important pour le HOPG que pour le Pt est observé : le nombre d'électrons m^* émis par l'impact d'un Ag_n^+ n'est pas égal au nombre total m d'électrons émis par les impacts des n Ag_1^+ indépendants⁴. Le rapport $R = \frac{m^*}{m}$ atteint 7 au maximum pour le HOPG et $R < 2$ pour le Pt.

Les émissions électroniques sont observées pour des vitesses d'impact inférieures au seuil "classique" et inférieures au seuil de vitesse d'autres modèles. Ainsi, aucun modèle à notre connaissance n'explique l'émission observée. Un modèle basé sur le chauffage local du gaz électronique dans la zone d'impact a été développé. Ce modèle correspond bien aux mesures et permet une estimation de la température électronique de 3000-8000 K, ce qui est raisonnable. Les tailles $n = 1, 2, 3$ montrent des comportements oscillatoires similaires pour les deux surfaces. Ces oscillations sont peut-être liées à la forme des agrégats influant sur leur freinage pendant l'impact.

Finalement, les courbes $\gamma(v)$ ne montrent pas d'oscillation mesurable, ni pour le Pt, ni pour le HOPG. Meiwes-Broer et al. ont eux mesuré des oscillations pour le HOPG, interprétées comme l'effet d'un échange de charge entre la surface et l'agrégat. Cet échange de charge et donc l'émission électronique, serait fortement lié à la structure électronique de l'agrégat et de la surface. Leurs mesures sont comparées aux nôtres et les oscillations apparaissent plus petites que nos incertitudes de mesures. Si ces oscillations existent, notre dispositif expérimental ne permet pas de les mettre en évidence.

³ $4d^95s$

⁴on ne tient pas compte de l'émission potentielle

Bibliographie

- [1] A. Moser, K. Takano, D. T. Margulies, M. Albrecht, Y. Sonobe, Y. Ikeda, S. H. Sun, and E. E. Fullerton, *J. Phys. D-Appl. Phys.* **35**, R157 (2002).
- [2] T. Vossmeier, L. Katsikas, M. Giersig, I. G. Popovic, K. Diesner, A. Chemseddine, A. Eychmuller, and H. Weller, *J. Phys. Chem.* **98**, 7665 (1994).
- [3] M. Bruchez, M. Moronne, P. Gin, S. Weiss, and A. P. Alivisatos, *Science* **281**, 2013 (1998).
- [4] M. Haruta, *Catal. Today* **36**, 153 (1997).
- [5] U. Heiz and E. L. Bullock, *J. Mater. Chem.* **14**, 564 (2004).
- [6] P. Gambardella *et al.*, *Science* **300**, 1130 (2003).
- [7] C. Schonenberger, A. Bachtold, C. Strunk, J. P. Salvetat, and L. Forro, *Appl. Phys. A* **69**, 283 (1999).
- [8] S. H. Tolbert and A. P. Alivisatos, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **46**, 595 (1995).
- [9] E. W. Wong, P. E. Sheehan, and C. M. Lieber, *Science* **277**, 1971 (1997).
- [10] W. A. De Heer, *Rev. Mod. Phys.* **65**, 611 (1993).
- [11] D. M. Eigler and E. K. Schweizer, *Nature* **344**, 524 (1990).
- [12] H. Roder, K. Bromann, H. Brune, and K. Kern, *Surf. Sci.* **376**, 13 (1997).
- [13] H. Brune, M. Giovannini, K. Bromann, and K. Kern, *Nature* **394**, 451 (1998).
- [14] H. Jödicke, R. Schaub, R. Monot, J. Buttet, and W. Harbich, *Surf. Sci.* **475**, 109 (2001).
- [15] R. Schaub, H. Jödicke, F. Brunet, R. Monot, J. Buttet, and W. Harbich, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 3590 (2001).
- [16] A. Sanchez, S. Abbet, U. Heiz, W.-D. Schneider, H. Häkkinen, R. N. Barnett, and U. Landman, *J. Phys. Chem. A* **103**, 9573 (1999).
- [17] M. Akizuki, J. Matsuo, I. Yamada, M. Harada, S. Ogasawara, and A. Doi, *Nucl. Instr. and Meth. B* **112**, 83 (1996).
- [18] S. A. Klopčič and M. F. Jarrold, *J. Chem. Phys.* **106**, 8855 (1997).

- [19] A. Yoshida, M. Degushi, M. Kitabatake, T. Hirao, J. Matsuo, N. Toyoda, and I. Yamada, *Nucl. Instr. and Meth. B* **112**, 248 (1996).
- [20] B. Hammer and J. K. Nørskov, *Nature* **376**, 238 (1995).
- [21] J. J. Pireaux, M. Chtaib, J. P. Delrue, P. A. Thiry, M. Liehr, and R. Caudano, *Surf. Sci.* **141**, 211 (1984).
- [22] M. Valden, X. Lai, and D. W. Goodman, *Science* **281**, 1647 (1998).
- [23] M. S. Chen and D. W. Goodman, *Science* **306**, 252 (2004).
- [24] M. Haruta, *CATTECH* **6**, 102 (2002).
- [25] C. E. J. Mitchell, A. Howard, M. Carney, and R. G. Egdell, *Surf. Sci.* **490**, 196 (2001).
- [26] O. Speer, M. E. Garcia, B. Wrenger, and K. H. Meiwes-Broer, *Surf. Sci.* **443**, 195 (1999).
- [27] H. Hsieh, R. S. Averback, H. Sellers, and C. P. Flynn, *Phys. Rev. B* **45**, 4417 (1992).
- [28] H. Brune, *Surf. Sci. Rep.* **31**, 125 (1998).
- [29] D. A. Chen, M. C. Bartelt, R. Q. Hwang, and K. F. McCarty, *Surf. Sci.* **450**, 78 (2000).
- [30] H. Hövel, T. Becker, A. Bettac, B. Reihl, M. Tschudy, and E. J. Williams, *J. Appl. Phys.* **81**, 154 (1997).
- [31] H. Brune, in *Encyclopedia of Materials : Science and Technology, Sect. 1.9, Physical Properties of Thin Films and Artificial Multilayers*, edited by K. Samwer (Pergamon Press, 2001), pp. 3683 – 3693.
- [32] F. Cosandey, L. Zhang, and T. E. Madey, *Surf. Sci.* **474**, 1 (2001).
- [33] F. Cosandey and T. E. Madey, *Surf. Rev. Lett.* **8**, 73 (2001).
- [34] E. Wahlström, N. Lopez, R. Schaub, P. Thostrup, A. Rønnau, C. Africh, E. Lægsgaard, J. Nørskov, and F. Besenbacher, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 026101 (2003).
- [35] N. Lopez and J. K. Nørskov, *Surf. Sci.* **515**, 175 (2002).
- [36] N. Lopez, J. K. Nørskov, T. V. W. Janssens, A. Carlsson, A. Puig-Molina, B. S. Clausen, and J. D. Grunwaldt, *J. Catal.* **225**, 86 (2004).
- [37] R. Schaub, E. Wahlström, A. Rønnau, E. Lægsgaard, I. Stensgaard, and F. Besenbacher, *Science* **299**, 377 (2003).
- [38] I. A. Kuyanov, D. J. Lacks, and U. Diebold, *Phys. Rev. B* **68**, 233404 (2003).
- [39] Y. Maeda, T. Fujitani, S. Tsubota, and M. Haruta, *Surf. Sci.* **562**, 1 (2004).
- [40] T. Minato, T. Susaki, S. Shiraki, H. S. Kato, M. Kawai, and K. I. Aika, *Surf. Sci.* **566**, 1012 (2004).

- [41] S. H. Overbury, P. A. Bertrand, and G. A. Somorjai, *Chem. Rev.* **75**, 547 (1975).
- [42] L. Vitos, A. V. Ruban, H. L. Skriver, and J. Kollar, *Surf. Sci.* **411**, 186 (1998).
- [43] U. Diebold, *Surf. Sci. Rep.* **48**, 53 (2003).
- [44] M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi, and S. Iijima, *J. Catal.* **115**, 301 (1989).
- [45] M. Haruta, S. Tsubota, T. Kobayashi, H. Kageyama, M. J. Genet, and B. Delmon, *J. Catal.* **144**, 175 (1993).
- [46] N. Lopez, T. V. W. Janssens, B. S. Clausen, Y. Xu, M. Mavrikakis, T. Bligaard, and J. K. Nørskov, *J. Catal.* **223**, 232 (2004).
- [47] J. D. Grunwaldt, M. Maciejewski, O. S. Becker, P. Fabrizioli, and A. Baiker, *J. Catal.* **186**, 458 (1999).
- [48] C. T. Campbell, *Science* **306**, 234 (2004).
- [49] L. D. Socaciu, J. Hagen, T. M. Bernhardt, L. Wöste, U. Heiz, H. Häkkinen, and U. Landman, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 10437 (2003).
- [50] J. Hagen, L. D. Socaciu, U. Heiz, T. M. Bernhardt, and L. Wöste, *Eur. Phys. J. D* **24**, 327 (2003).
- [51] J. Guzman and B. C. Gates, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 2672 (2004).
- [52] S. Lee, C. Fan, T. Wu, and S. L. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 5682 (2004).
- [53] J. Biener, J. Wang, and R. J. Madix, *Surf. Sci.* **442**, 47 (1999).
- [54] R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, M. Shimohigoshi, and T. Watanabe, *Nature* **388**, 431 (1997).
- [55] A. Mills, R. H. Davies, and D. Worsley, *Chem. Soc. Rev.* **22**, 417 (1993).
- [56] P. C. Maness, S. Smolinski, D. M. Blake, Z. Huang, E. J. Wolfrum, and W. A. Jacoby, *Appl. Environ. Microbiol.* **65**, 4094 (1999).
- [57] B. O'regan and M. Grätzel, *Nature* **353**, 737 (1991).
- [58] A. M. Ruiz, G. Sakai, A. Cornet, K. Shimano, J. R. Morante, and N. Yamazoe, *Sens. Actuator B-Chem.* **103**, 312 (2004).
- [59] U. Diebold, M. Li, O. Dulub, E. L. D. Hebenstreit, and W. Hebenstreit, *Surf. Rev. Lett.* **7**, 613 (2000).
- [60] J. Sasaki, N. L. Peterson, and K. Hoshino, *J. Phys. Chem. Solids* **46**, 1267 (1985).
- [61] M. A. Henderson, *Surf. Sci.* **343**, L1156 (1995).
- [62] M. A. Henderson, *Surf. Sci.* **419**, 174 (1999).
- [63] E. Rutherford, *Philosophical Magazine series 6* **10**, 193 (1905).

- [64] M. Rösler, D. Hasselkamp, P. Varga, and H. Winter, *Particle induced electron emission I, II*, Vol. 122, 123 of *Springer Tracts in Modern Physics* (Springer, Berlin, 1991).
- [65] R. A. Baragiola, in *Low energy ion-surface interactions*, *Wiley Series in Ion Chemistry and Physics*, edited by J. W. Rabalais (Wiley, cop, Chichester, 1994), p. 188.
- [66] H. Eder, W. Messerschmidt, H. Winter, and F. Aumayr, *J. Appl. Phys.* **87**, 8198 (2000).
- [67] J. Lörinčík, Z. Sroubek, H. Eder, F. Aumayr, and H. Winter, *Phys. Rev. B* **62**, 16116 (2000).
- [68] R. A. Baragiola, E. V. Alonso, and A. Oliva-Florio, *Phys. Rev. B* **19**, 121 (1979).
- [69] U. Wille and R. Hippler, *Phys. Rep.-Rev. Sec. Phys. Lett.* **132**, 129 (1986).
- [70] L. Guillemot, S. Lacombe, V. N. Tuan, V. A. Esaulov, E. Sanchez, Y. A. Bandurin, A. I. Dashchenko, and V. G. Drobnich, *Surf. Sci.* **365**, 353 (1996).
- [71] M. Barat and W. Lichten, *Phys. Rev. B* **6**, 211 (1972).
- [72] H. Eder, F. Aumayr, and H. P. Winter, *Nucl. Instr. and Meth. B* **154**, 185 (1999).
- [73] E. S. Parilis and L. M. Kishinevskii, *Soviet Physics-Solid State* **3**, 885 (1961).
- [74] H. Hagstrum, *Phys. Rev.* **91**, 543 (1953).
- [75] H. D. Hagstrum, *Phys. Rev.* **96**, 325 (1954).
- [76] H. D. Hagstrum, *Phys. Rev.* **96**, 336 (1954).
- [77] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, and E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 120 (1983).
- [78] J. Bardeen, *Phys. Rev. Lett.* **6**, 57 (1961).
- [79] J. Tersoff and D. R. Hamann, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 1998 (1983).
- [80] G. Vandoni, C. Félix, C. Goyhenex, R. Monot, J. Buttet, and W. Harbich, *Surf. Sci.* **331-333, Part 1**, 838 (1995).
- [81] P. H. Dawson, *Quadrupole mass spectrometry and its applications* (Elsevier-Science, New York, 1976).
- [82] R. Schaub, PhD thesis, EPFL, 2000.
- [83] D. Cottagnoud, Diploma work, EPFL, 1996.
- [84] C. Sieber, Diploma work, EPFL, 1998.
- [85] D. Hasselkamp, *Springer Tracts in Modern Physics*, Vol. 123 of *Particle induced electron emission I* (Springer, Berlin, 1992).
- [86] H. Jödicke, PhD thesis, EPFL, 1999.
- [87] F. Brunet, R. Schaub, S. Fedrigo, R. Monot, J. Buttet, and W. Harbich, *Surf. Sci.* **512**, 201 (2002).

- [88] S. Pan, 1993.
- [89] S. H. Pan, E. W. Hudson, and J. C. Davis, *Rev. Sci. Instr.* **70**, 1459 (1999).
- [90] L. Seminara, PhD thesis, EPFL, 2004.
- [91] L. Seminara, P. Convers, R. Monot, and W. Harbich, *Eur. Phys. J. D* **29**, 49 (2004).
- [92] B. Michel, L. Novotny, and U. Durig, *Ultramicroscopy* **42**, 1647 (1992).
- [93] H. Onishi and Y. Iwasawa, *Surf. Sci.* **313**, L783 (1994).
- [94] H. Onishi, K. Fukui, and Y. Iwasawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **68**, 2447 (1995).
- [95] M. Li, W. Hebenstreit, L. Gross, U. Diebold, M. A. Henderson, D. R. Jennison, P. A. Schultz, and M. P. Sears, *Surf. Sci.* **437**, 173 (1999).
- [96] B. Grossmann and P. Piercy, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 4487 (1995).
- [97] U. Diebold, J. Lehman, T. Mahmoud, M. Kuhn, G. Leonardelli, W. Hebenstreit, M. Schmid, and P. Varga, *Surf. Sci.* **411**, 137 (1998).
- [98] S. Lee, C. Y. Fan, T. P. Wu, and S. L. Anderson, *Surf. Sci.* **578**, 5 (2005).
- [99] J. Jacobsen, L. P. Nielsen, F. Besenbacher, I. Stensgaard, E. Laegsgaard, T. Rasmussen, K. W. Jacobsen, and J. K. Norskov, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 489 (1995).
- [100] H. Häkkinen, B. Yoon, U. Landman, X. Li, H. J. Zhai, and L. S. Wang, *J. Phys. Chem. A* **107**, 6168 (2003).
- [101] E. M. Fernández, J. M. Soler, I. L. Garzon, and L. C. Balbas, *Phys. Rev. B* **70**, (2004).
- [102] F. Furche, R. Ahlrichs, P. Weis, C. Jacob, S. Gilb, T. Bierweiler, and M. M. Kappes, *J. Chem. Phys.* **117**, 6982 (2002).
- [103] H. Häkkinen and U. Landman, *Phys. Rev. B* **62**, R2287 (2000).
- [104] S. Gilb, P. Weis, F. Furche, R. Ahlrichs, and M. M. Kappes, *J. Chem. Phys.* **116**, 4094 (2002).
- [105] B. Yoon, H. Häkkinen, U. Landman, A. S. Worz, J. M. Antonietti, S. Abbet, K. Judai, and U. Heiz, *Science* **307**, 403 (2005).
- [106] V. Bonačić-Koutecký, L. Cespiva, P. Fantucci, and J. Koutecký, *J. Chem. Phys.* **98**, 7981 (1993).
- [107] C. Jackschath, I. Rabin, and W. Schulze, *Zeitschrift für Physik D - Atoms, Molecules and Clusters* **22**, 517 (1992).
- [108] R. C. Tatar and S. Rabii, *Phys. Rev. B* **25**, 4126 (1982).
- [109] A. Snis and S. F. Matar, *Phys. Rev. B* **60**, 10855 (1999).

- [110] C. F. Hague, G. Indlekofer, U. M. Gubler, V. Geiser, P. Oelhafen, H. J. Guntherodt, J. Schmidtmay, R. Nyholm, E. Wuilloud, and Y. Baer, *Synth. Met.* **8**, 131 (1983).
- [111] M. Hohage, T. Michely, and G. Comsa, *Surf. Sci.* **337**, 249 (1995).
- [112] N. V. Smith, G. K. Wertheim, S. Hüfner, and M. M. Traum, *Phys. Rev. B* **10**, 3197 (1974).
- [113] W. Berthold and A. Wucher, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 2181 (1996).
- [114] G. Kalus, U. Litzén, F. Launay, and W. L. Tchang-Brillet, *Physica Scripta* **65**, 46 (2002).
- [115] L. Seminara, P. Convers, and W. Harbich, *Phys. Rev. B* to be published .
- [116] G. Lakits and H. Winter, *Nucl. Instr. and Meth. B* **48**, 597 (1990).
- [117] G. Falcone and Z. Sroubek, *Phys. Rev. B* **39**, 1999 (1989).
- [118] Z. Sroubek and J. Lörinčík, *Vacuum* **56**, 263 (2000).
- [119] D. V. Klushin, M. Y. Gusev, and I. F. Urazgildin, *Nucl. Instr. and Meth. B* **100**, 316 (1995).
- [120] J. Lindhard and M. Scharff, *Phys. Rev.* **124**, 128 (1961).
- [121] T. L. Ferrell and R. H. Ritchie, *Phys. Rev. B* **16**, 115 (1977).
- [122] C. Kittel, *Introduction to solid state physics* (New York : Wiley, 1986).
- [123] A. Eastman, *Fundamentals of Vacuum Tubes* (McGraw-Hill, New York, YEAR).
- [124] M. J. Puska and R. M. Nieminen, *Phys. Rev. B* **27**, 6121 (1983).
- [125] A. P. Pathak, *Phys. Rev. B* **22**, 96 (1980).
- [126] B. Wrenger, K. H. MeiwesBroer, O. Speer, and M. E. Garcia, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 2562 (1997).
- [127] M. E. Garcia, *Appl. Phys. A* **72**, 261 .
- [128] G. J. Lockwood and E. Everhart, *Phys. Rev.* **125**, 567 (1962).
- [129] W. Lichten, *Phys. Rev.* **1**, A27 (1965).

Curriculum vitae

Nom :	Pierre Convers
Date de naissance :	3 mars 1977
Lieu d'origine :	Ballens (VD)
Nationalité	Suisse
Adresse :	Av. de Montchoisi 9, 1006 Lausanne
1992–1995	Etude secondaire au gymnase de Morges
1995–2001	Etude de diplôme en physique à l'EPFL, Lausanne Travail de diplôme sous la direction du Dr W. Harbich : " <i>Etude de l'émission d'électrons lors de l'impact de clusters d'argent sur une surface</i> "
2001-2005	Assistant-doctorant à l'Institut de Physique des Nanostructures (IPN) de l'EPFL. Travail de doctorat sous la direction du Prof. R. Monot.

Publications

L. Seminara, P. Convers, R. Monot, W. Harbich, *Implantation of size-selected silver clusters into graphite. Linearity of implantation depth vs. scaled momentum*, Eur. Phys. J. D **29**, 49 (2004)

L. Seminara, P. Convers, W. Harbich, *Electron emission from Ag_N^+ clusters impacting on highly oriented pyrolytic graphite and Pt(111) : Existence of subthreshold kinetic emission*, Phys. Rev. B, to be published

Remerciements

Cette thèse n'aurait jamais été réalisable sans l'entourage d'un grand nombre de personnes ayant contribué sur un plan technique, administratif, moral et intellectuel. Je tiens ici à les remercier très vivement.

Tout d'abord, j'aimerais remercier mon directeur de thèse le Prof. René Monot qui m'a donné l'occasion de réaliser cette thèse et qui a suivi le travail avec intérêt tout au long de ces quatre années.

Ensuite merci au Dr. Wolfgang Harbich qui a su me guider, me motiver et trouver de nombreuses solutions aux fréquents problèmes expérimentaux et d'interprétations.

Merci à mes collègues de laboratoire et de bureau, Lucia Seminara et Raphaël Vallotton à qui je souhaite beaucoup de succès pour la suite des expériences.

Merci également à Renald Schaub pour sa contribution aux mesures d'or atomique et de m'avoir accueilli pendant quelques temps au Danemark.

Je remercie également les doctorants de l'institut que j'ai connu avant de commencer, contribuant à l'ambiance sympathique et partageant les mêmes soucis : Fabien Conus, Philipp Bulushek, Laurent Claude et Andrea Fabian.

Merci à toute l'équipe technique et administrative de l'IPN, absolument nécessaire pour qu'un travail de recherche puisse être fait, dans la bonne humeur de surcroît. Merci notamment à José Grandjean, Gilles Grandjean et Michel Fazan pour leur aide concernant les problèmes électroniques et mécaniques. J'ai énormément apprécié leur rapidité et disponibilité. Merci aux autres membres de l'atelier : Dédé, Claude Blanc, Pascal Cattin, Philippe Zürcher et Philippe Guex, toujours prêt à rendre service et à réaliser n'importe quelle pièce. Enfin presque... Merci à Françoise Jenny, Florence Choulat, Claire-Lyse Bandelier, André Schläfli, Martial Doy pour le support technique et administratif.

Merci encore à Séverine, Loïc, Reda, Gilles, et Richard, adeptes de l'Arcadie avec qui j'ai passé de très bons moments et qui m'ont beaucoup appris, particulièrement sur un certain sujet...

Je tiens encore à remercier tous ceux qui ont contribué d'une manière moins directe mais néanmoins nécessaire à cette thèse par leur amitié et leur soutien : ma famille, Nelson, Kathy,

Bala, Isabelle, Christine, Thierry, Nicole, et tous les autres.

Et finalement merci à Laure pour tout ce qu'elle a fait. Et ce n'est pas peu. . .