

Rapport d'expérience : "Croissance et structure de l'interface Pd/Au(110)"

n° 32.3.037

Participants :

M. De Santis, R. Baudoing Savoie, Marie Claire Saint-Lager, P. Dolle, Y. Gauthier,
Laboratoire de Cristallographie de Grenoble ;

M. Abel,
Ecole centrale de Lyon ;

J. C. Bertolini
Institut de recherche sur la catalyse.

Une première série d'expériences a été effectuée sur le système Pd/Au(110) du 8 au 15 mai 99 sur la ligne Française CRG-IF ("Collaborative Research Group on InterFaces") à l'ESRF ("European Synchrotron radiation Facility").

Ce système est totalement inconnu du point de vue structural, et nos expériences visaient à comprendre la structure de films ultraminces de Pd, pendant les premières étapes de la croissance ainsi qu'après des recuits modérés. La motivation de cette étude concerne les propriétés catalytique de ces films, en particulier suivant l'état de contrainte induit par le substrat. Ce travail s'inscrit dans un programme régional pluriannuel "réactivité et contrainte de films de Pd" impliquant des équipes de 5 laboratoires de la région.

Pour conduire cette première phase de l'étude, nous avons fortement utilisé les possibilités "multitechniques" simultanées offertes par l'instrument "SUV": la diffraction des rayons X en incidence rasante, la diffraction d'électrons en incidence rasante (RHEED), la spectrométrie Auger, et, pour un des dépôts, la diffraction d'électrons lents (LEED), technique accessible via un transfert sous ultravide dans une chambre annexe reliée à l'instrument "SUV".

Une correcte interprétation des données demande une analyse quantitative à venir, mais on peut déjà tirer les premières conclusions qualitatives:

L'étude a démarré par une caractérisation du monocristal d'or. La surface (110) montre une reconstruction 1×2 à température ambiante et une transition $2 \times 1 \Rightarrow 1 \times 1$ au delà de 400°C [1]. Après obtention d'une surface propre par une série de recuits et bombardements ioniques, la reconstruction 1×2 stable à température ambiante a été observée en RHEED et RX. La mosaïque du cristal mesurée par diffraction X est d'environ 0.1° . Les tiges de la reconstruction de surface ont été mesurées quantitativement. Une première analyse montre un bon accord avec les mesures de Vlieg et al. [2], qui correspondent au modèle de rangées manquantes avec des relaxations latérales qui vont au moins jusqu'à la troisième couche. Cette première partie, en accord avec la littérature connue, nous a permis de bien définir le substrat, sur lequel nous avons ensuite réalisé divers dépôts.

Trois dépôts de Pd d'épaisseur nominale de 0.5, 3 et 9 monocouches (MC) ont été étudiés, soit à température ambiante, soit après des recuits vers 150° à 200°C . La source utilisée permet d'étalonner les divers recouvrements d'une façon précise, mais relative. On espère pouvoir déterminer d'une façon plus précise le taux de couverture au cours de l'analyse des données. Par ailleurs, un dépôt bien caractérisé a été réalisé à la fin des expériences, afin de faire un dosage "absolu" par rétrodiffusion d'ions He de grande énergie (RBS) à Lyon.

Dans la suite, on se limitera à décrire les résultats les plus marquants.

- RHEED : La reconstruction (1×2) observée en RHEED (et RX) sur l'or propre, disparaît au cours du dépôt pour un épaisseur proche de la demi monocouche. Cependant les taches fondamentales restent bien visibles au moins jusqu'à 3 couches. On peut évoquer une formation d'alliage interfacial au cours du dépôt.
- Auger : La mesure des pics Auger Au 69eV et Palladium 330eV sur un échantillon de 3 MC montre une couche de surface très riche en Pd. Pendant le recuit à 200°C de ce dépôt, le signal de l'or augmente, et celui du Pd diminue, suggérant une ségrégation de l'or à la surface (voir fig. 1). Cette déduction doit être confirmée d'une façon plus quantitative.
- La partie diffraction X reste à analyser quantitativement. Pour les dépôts de 0.5 et 3 MC on n'observe aucune tige supplémentaire, ce qui fait penser que le Pd est essentiellement en épitaxie cohérente avec l'or. Des simulations des tiges sont nécessaires pour déterminer la fraction cohérente. Pour le dépôt de 9 MC on observe une situation plus complexe, avec des tiges supplémentaires de satellites qui montrent une relaxation dans la couche de Pd.

Très significatifs sont les changements des tiges (0 1) du substrat et (0 0.5) de la reconstruction de l'or, mesurés (à $l=0.5$) pendant le dépôt de 9 MC (fig. 2 et fig. 3).

La figure 2 montre une forte interférence entre Pd et Au, au moins jusqu'à 6MC déposées, ce qui ne peut être produit que par une fraction importante de Pd en epitaxie cohérente.

La figure 3 montre une forte diminution de l'intensité de la tige de surstructure pendant la croissance de la première demi monocouche. L'intensité résiduelle pourrait cependant être compatible avec un ordre chimique à l'interface: les rangées manquantes de la surface d'or pourraient être occupées principalement par du Pd, pendant le dépôt, et donner une intensité résiduelle dans la tige de surstructure.

Une analyse plus quantitative est nécessaire pour confirmer cette hypothèse, ou attribuer cette décroissance à la déstructuration de la reconstruction de surface.

Ces mesures montrent déjà l'intérêt de ces films pour la catalyse:

- 1) présence de Pd à la surface, y compris probablement pour des dépôts recuits;
- 2) le palladium semble contraint en extension d'environ 5% par l'or, mais semble se rapprocher de son paramètre propre pour des épaisseurs plus grandes (9MC).

Elles permettent de définir les films sur lesquels des réactions catalytiques tests seront réalisées.

[1] M. Sturmat, R. Koch, K. H. Rieder; Phys. Rev. Letters 77 5071 (1996).

[2] E. Vlieg, I. K. Robinson, K. Kern; Surf. Science 233 (1990) 248-254.

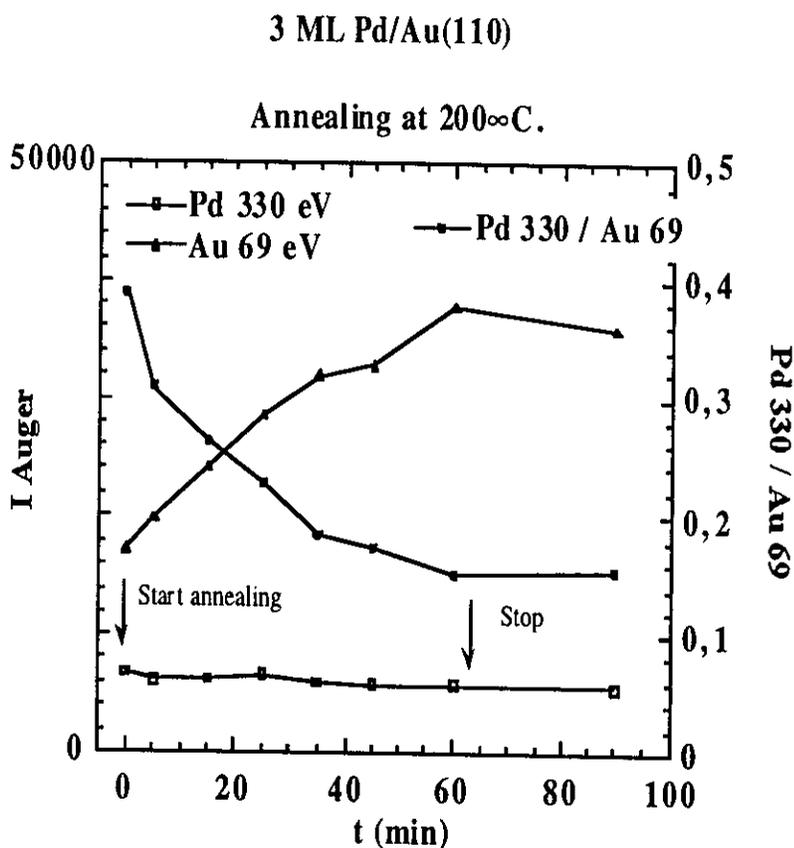


Figure 1. Pics Auger Pd $_{330\text{ eV}}$, Au $_{69\text{ eV}}$ et leur rapport pendant le recuit d'un dépôt de 3 monocouches.