



avec les mesure de tiges (largeur en  $\omega$  des pics de Bragg de volume de l'ordre de  $0.006^\circ$ ), d'autres ont nécessité un recuit *ex situ* à  $900^\circ\text{C}$  pendant 24 heures afin d'affiner la largeur des pics de Bragg et de réduire la quantité de défauts volumiques.

La préparation *in situ* a consisté en des cycles de bombardement Ar ( $1\text{keV} - p=5.10^{-6}\text{mbar}$ ) à température ambiante, suivis de recuit sous ultra-vide à des températures allant jusqu'à  $700^\circ\text{C}$  puis sous pression partielle d'oxygène ( $p=5.10^{-5}\text{mbar}$ ) jusqu'à  $920^\circ\text{C}$ . L'objectif d'une telle préparation était (i) d'éliminer les contaminants de surface (Ar-C) (ce qui a été vérifié par spectroscopie Auger) (ii) d'améliorer la qualité cristalline de la zone écrouie de surface et d'élargir la taille des terrasses (iii) restaurer la stœchiométrie en oxygène de surface (le bombardement induit une désorption préférentielle des atomes d'oxygène de surface créant des lacunes) . La préparation a été suivie par diffraction en position d'anti-Bragg (110.5) ou (111.5), le critère final étant d'obtenir des balayages en  $\omega$  les plus fins et intenses possibles en ces positions sans rugosifier la surface.

Trois échantillons ont été étudiés, le premier s'étant rugosifié. L'énergie de travail a été fixée à  $18\text{keV}$  afin de faire des mesures cristallographiques le plus loin dans l'espace réciproque au détriment de la zone accessible en GISAXS (la caméra CCD étant seulement à  $680\text{mm}$  de l'échantillon près de la fenêtre Be de sortie). La zone irradiée a été limitée à  $0.5\text{mm}$  (fentes verticales en entrée) et les fentes de détection ont été fermées à  $2\text{mm}$ .

Des tiges de troncature sur le substrat nu  $\text{TiO}_2(110) (111) (231) (101) (121) (031) (221) (331)$  (1 allant de 0 à 5 environ) ont été mesurées en rocking scan avec le détecteur ponctuel. Les tiges équivalentes (-1-11) (-2-31) (-1-21) (-2-31) ont également enregistrées afin d'estimer l'erreur systématique. Elles ont été intégrées grâce au logiciel Peak2. L'allure globale des tiges est en accord avec les mesures réalisées par G. Charlton et al. (Phys. Rev. Lett. 78, (1997) 495) sur la ligne ID3. Cependant, nos mesures sont plus complètes et exhaustives et permettront de tester le modèle proposé par Charlton, modèle qui faisait intervenir des relaxations relativement profondes. Cette étude est toujours en cours.

De l'or a ensuite été déposé sur la surface pour une épaisseur équivalente allant de  $0.5$  à  $32\text{\AA}$  à une température de substrat de  $T=300^\circ\text{C}$ . Des balayages dans le plan suivant les directions principales de  $\text{TiO}_2 [h00] [0h0] [hh0] [h2h0] [2hh0]$  ont permis de suivre l'évolution de l'épitaxie de l'or. De même, des balayages suivant la direction perpendiculaire au plan du substrat au niveau des pics de Bragg de l'or ont permis de vérifier le type d'empilement et la nature des plans d'or perpendiculaires à la surface. Par rapport au données de mai 2001 où nous avons réalisé des dépôts-recuits successifs, ces mesures ont confirmé l'existence de deux types d'épitaxie pour les îlots d'or: (A)  $(11-2)\text{Au}/(110)\text{TiO}_2$  avec  $[111]\text{Au}/[1-10]\text{TiO}_2$  et (B)  $(111)\text{Au}/(110)\text{TiO}_2$  avec  $[11-2]\text{Au}/[1-10]\text{TiO}_2$ . Aucune autre orientation n'a pu être observée. L'épitaxie (A) est dominante mais les deux relations d'épitaxie coexistent dès les tous premiers stades du dépôt et ceci malgré la température élevée du substrat. Cette constatation est en désaccord avec les travaux de Cosandey et al. (Surf. Sci. 474 (2001) 1) qui n'observent que l'épitaxie de type (A) à haute température ( $T=500^\circ\text{C}$ ). Cependant, Cosandey n'a fait des mesures que sur des dépôts très épais ( $12\text{nm}$ ) avec des îlots très gros ( $100\text{nm}$ ) par microscopie électronique à balayage. Malgré un recuit à  $T=500^\circ\text{C}$  pour le dépôt final ( $32\text{\AA}$ ), nos mesures montrent que les îlots de type (111) ne disparaissent pas. L'épitaxie de type (11-2) pour une métal cubique faces centrées est relativement inhabituelle car il s'agit d'une surface peu compacte et de haute énergie. Les épitaxies (A) et (B) présentent une direction commune  $[001]\text{TiO}_2$  où le désaccord paramétrique est relativement faible (2.6%); dans la direction perpendiculaire, l'épitaxie (A) présente un désaccord plus faible (8.4% comparé à 21.6%). Nous avons pu constaté qu'à tous les stades de la croissance les îlots croissent en n'étant pratiquement pas contraints par le substrat (Fig. 1). Un tilt du plan d'épitaxie (11-2) de l'or par rapport à la surface (comme observé dans le cas de l'argent par microscopie électronique en transmission) a été recherché de façon infructueuse. A forte épaisseur, d'autres types d'épitaxie minoritaires ont tendance à se développer (en cours d'analyse). Des balayages angulaires en  $\omega$  ont montré l'existence pour chaque type d'épitaxie (A-B) de deux types de variants tournés de  $180^\circ$ . La largeur des pics de l'or en  $\omega$  est limitée par la taille des cristallites.

Les tiges de troncatures de  $\text{TiO}_2$  ne sont pratiquement pas modifiées par le dépôt d'or (à l'épaisseur mesurée  $0.5\text{\AA}$ ) contrairement au cas du cuivre (G. Charlton et al., Phys. Rev. B 61, (2000), 16120). Au vu de l'épitaxie dans le plan, peu d'interférences sont attendues si ce n'est pour la tige (201).

Les mêmes mesures ont ensuite été répétées à température ambiante. Les balayages dans le plan ont confirmé à nouveau la présence des deux épitaxies. En parallèle, des clichés de diffusion aux petits angles ont été enregistrés pour les épaisseurs massiques suivantes: 0.5-1-1.5-23-4-6-8-12-16-20-24-28-32-40-48-56-64-72Å. Ces données ont été analysées au cours du stage ingénieur de Malika Amdaoud (ENSPG) à l'aide du programme IsGISAXS (R. Lazzari, Journal of Applied Crystallography 35 (2002) 406).

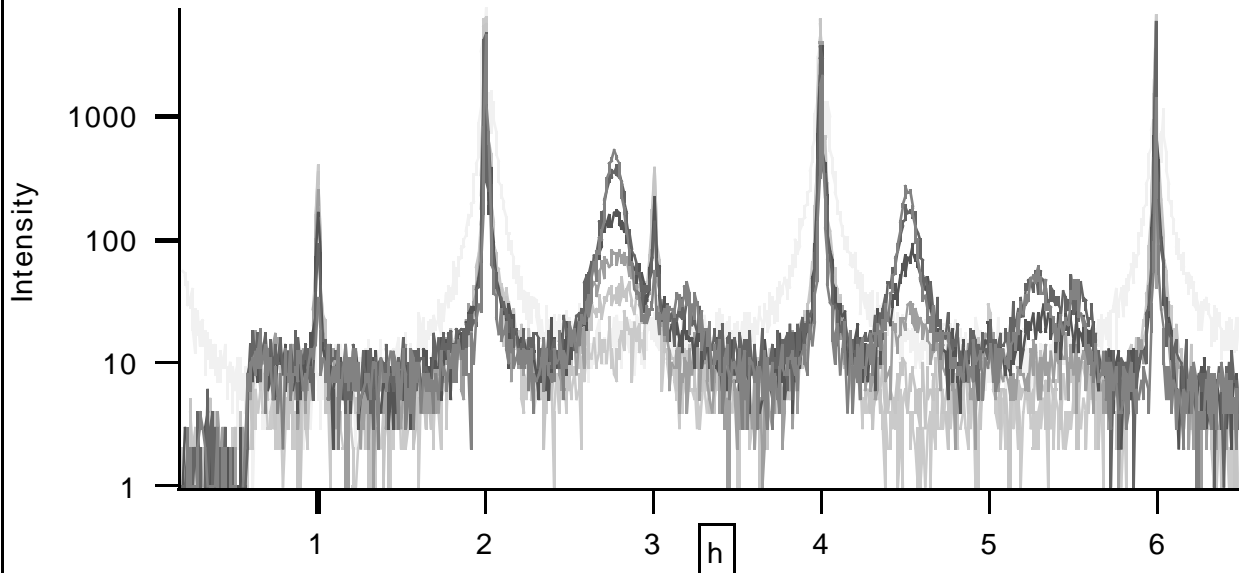


Fig 1 : Balayages dans la direction de surface  $[0h0]$  de  $TiO_2$  pour différentes épaisseurs d'or déposées 0-1-2-5-8-16-32Å

En accord avec les données de microscopie de la littérature, les îlots ont été approximés par des sphères tronquées; le facteur de forme est calculé dans l'approximation de l'onde distordue en tenant compte des distributions de tailles latérales et de hauteurs. La fonction d'interférence choisie est celle d'un paracrystal hexagonal moyenné angulairement et la diffusion diffuse est prise en compte dans l'approximation monodisperse locale.

La figure 2 montre des ajustement typiques des données pour une épaisseur massique de 12Å. L'évolution des paramètres morphologiques moyens est donnée dans le figure 3 pour le rayon et le rapport d'aspect. Il s'agit là de la première analyse morphologique complète d'une croissance métal/oxyde. De manière classique, il s'agit là d'une croissance de type nucléation-croissance-coalescence d'îlots.

L'ensemble des données est toujours en cours de dépouillement et vont faire l'objet d'un publication.

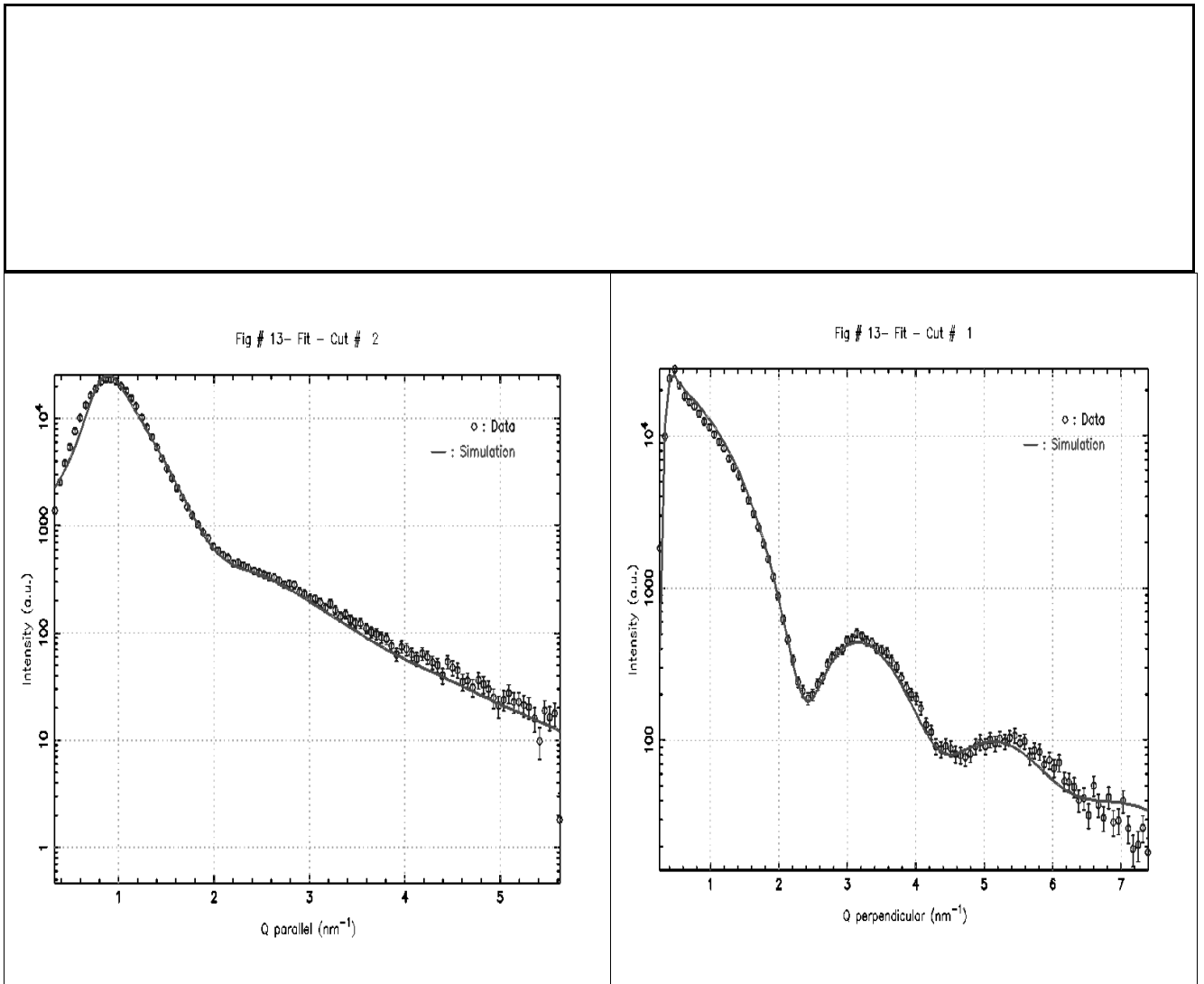


Fig. 2 : Ajustements des coupes d'intensité GISAXS (i) parallèle le long de la réfraction (ii) perpendiculaire à la position du pic d'interférence

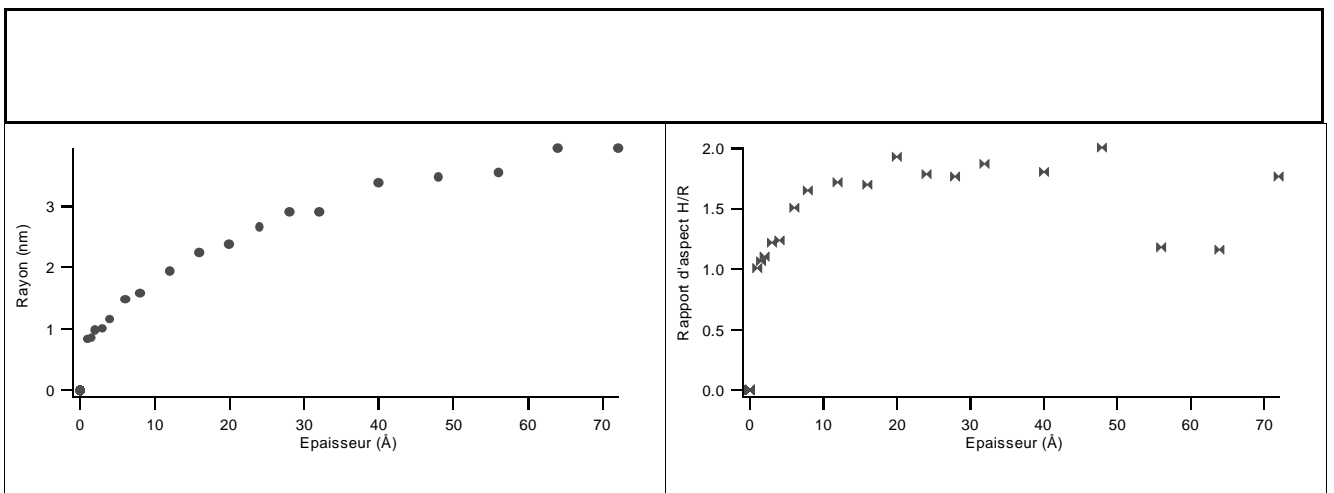


Fig. 3 : Évolution de la taille latérale moyenne et du rapport d'aspect des îlots en fonction de l'épaisseur déposée d'or