

**ETUDE STRUCTURALE DE FILMS ULTRAMINCES D'OR SUR PALLADIUM (110)
EN VUE D'APPLICATION AU PROCEDE D'OXYDATION DU CO**

LIGNE : BM32 SUV

NOMBRE DE RUNS ALLOUES: 21

DATE DE DEBUT: 7 juillet 2003

AUTEURS : BAILLY Aude, BAUDOING-SAVOIS Robert, DOLLE Pierre, SAINT-LAGER Marie-Claire

RAPPORT D'EXPERIENCE

Cette expérience avait pour objectif d'étudier la croissance de quelques monocouches d'or (typiquement, 2 ou 3) sur un substrat de palladium orienté (110). La différence de paramètre de maille entre l'or et le palladium est de l'ordre de 5%. Cette caractéristique permet d'envisager l'obtention de films d'or contraints en compression, sous réserve que la croissance soit du type Franck Van der Merwe. Des études antérieures sur des dépôts d'or de 2 monocouches ou plus montrent, après un léger recuit, une reconstruction (1x2) en rangées manquantes, comme la surface (110) de l'or massif, mais accompagnée de la formation d'un alliage Pd-Au dans les plans sous-jacents [1]. *Le but de cette expérience était donc de déterminer les conditions expérimentales (épaisseur du dépôt, conditions de recuit) permettant d'obtenir une surface composée en majorité d'atomes d'or contraints afin d'en étudier, par la suite, les propriétés catalytiques.*

Une première partie de l'expérience a permis d'établir que dans la gamme de dépôt d'intérêt (< 3 MC), l'or est en épitaxie cohérente sur le substrat (110) de palladium. En revanche, en l'absence de recuit après dépôt, l'intensité en (0 0.5 0.15), signature de la reconstruction (1x2), est négligeable et l'intensité le long des tiges (00L) et (11L) n'est pas modulée entre les pics de Bragg. Ceci laisse supposer une rugosité très importante du dépôt d'or non recuit.

La seconde partie de l'expérience était donc orientée vers la détermination des conditions de recuit permettant d'observer à la fois une intensité "conséquente" en (0 0.5 0.15) ainsi que des oscillations sur les tiges (00L) et (11L). Nous avons donc procédé à plusieurs séries de recuits brefs avec un suivi simultané de l'évolution de l'intensité des tiges (00L) et (11L) ainsi que de la tâche de surstructure (0 0.5 0.15). Les températures de recuit étaient typiquement comprises entre 175°C et 250°C et les épaisseurs des dépôts étaient de l'ordre de 2-2.5 MC. La figure 1 montre l'évolution de l'intensité de la tige (00L) et de la tâche de surstructure (0 0.5 0.15) en fonction de la température des recuits successifs. Au vu de ces courbes, il apparaît que les recuits successifs font croître progressivement l'intensité de la tâche de surstructure (fig. 1b). Elle devient évidente à partir du premier recuit à 220°C. Ceci s'accompagne d'une modification de la période des oscillations de la tige (00L) indiquant une augmentation du nombre de couches atomiques différenciant du substrat (fig. 1a). A la fin de la série de recuits, le nombre de plans impliqués dans la structure est voisin de 4. Parallèlement, lorsque la température de recuit augmente, il faut noter une augmentation importante de l'intensité à bas L, mais surtout, l'apparition d'une "bosse" vers L ~ 1.3. Cette dernière devenant très nette dès le deuxième recuit à 220°C.

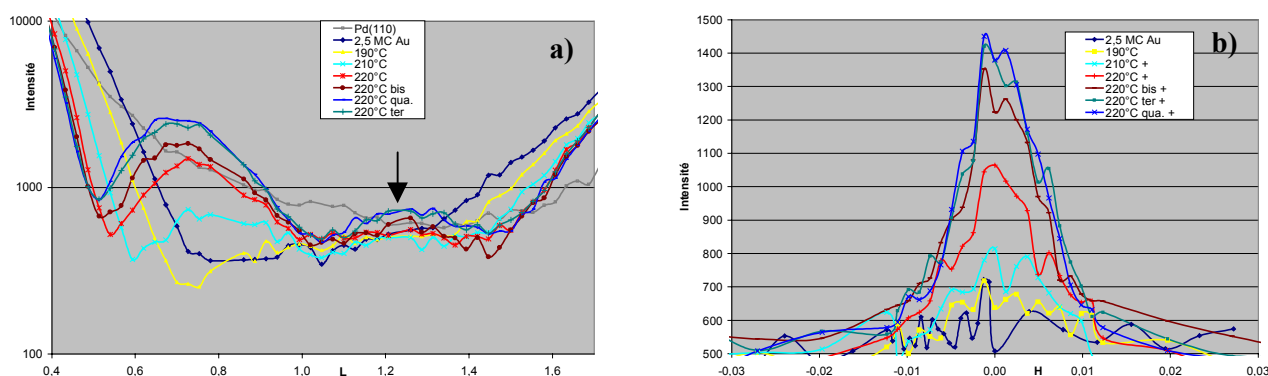


Figure 1 – Dépôt de 2.5 MC d'or ayant subi des recuits "flash" successifs depuis 190°C jusqu'à 220°C. L'état final du système est donc celui obtenu après 6 recuits (dont 4 à 220°C).

a) Evolution de l'intensité de la tige (00L) en fonction de l'indice de Miller L.

b) Evolution de l'intensité en (0 0.5 0.15) en fonction de l'indice de Miller H.

A partir des données de diffraction acquises lors de cette expérience, nous avons résolu la structure de ce dernier dépôt. Les conditions de recuit sont celles mentionnées précédemment. Les données de diffraction ont été recueillies à trois énergies différentes; deux d'entre elles ayant été choisies proches du seuil L_{III} de l'or. Cette stratégie avait pour but d'utiliser l'effet anomal afin de déterminer de façon plus fiable la nature de l'élément chimique sur un site donné.

La maille (1x2) de la structure déterminée est représentée sur la figure 2a. Les caractéristiques principales en sont:

- 4 plans superficiels concernés, au dessus de l'interface relativement abrupt avec le substrat Pd(110).
- une reconstruction (1x2) en rangées manquantes dans le plan de surface composé d'or seul.
- une contraction de la distance interatomique séparant les deux premiers plans de surface, et une dilatation des trois suivantes. La distance interatomique de référence étant celle du substrat de palladium (110), soit 1.375 Å.
- un *pairing* dans le second plan et un *buckling* dans le troisième plan.
- Les compositions (C_{ij} %atomique en or) des différents sites j dans les plans i sont les suivantes $C_{11}=100$ et $C_{12}=0$, $C_{21}=C_{22} \sim 50$, $C_{31} \sim 35$ et $C_{32} \sim 55$, $C_{41}=C_{42} \sim 90$ et $C_{51}=C_{52}=0$.

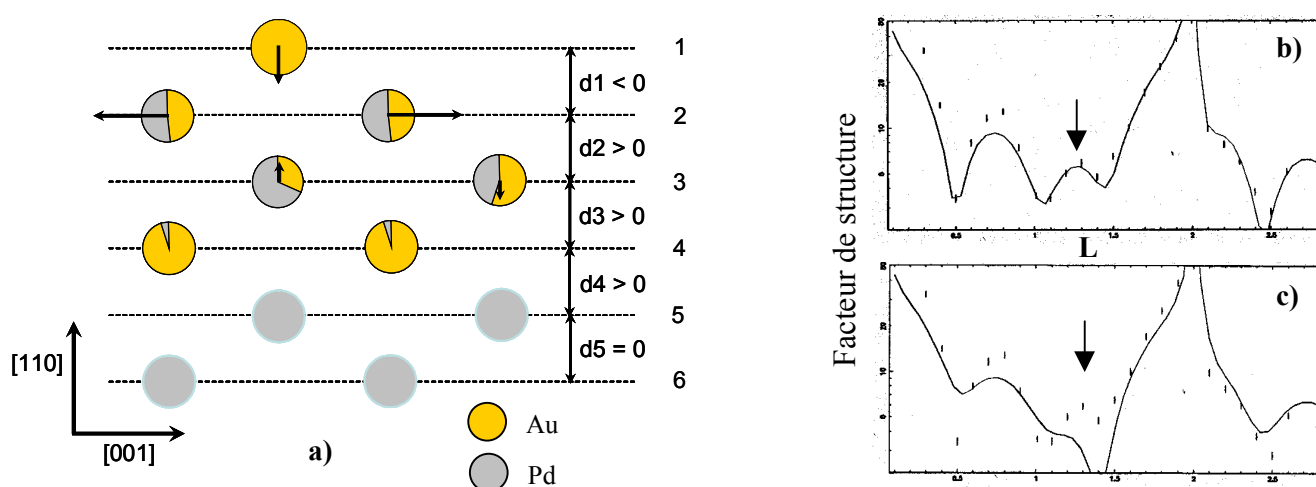


Figure 2 -a) Représentation de la structure du dépôt de 2.5 MC d'or sur Pd(110) déduite des données de diffraction X. b) et c) Les tirets correspondent aux valeurs expérimentales collectées lors de cette expérience. En trait plein, facteur de structure calculé pour la tige (00L) pour le système présent (b) et pour le système étudié en LEED [1] (c).

La comparaison des facteurs de structure calculés dans les deux cas (fig. 2b et 2c) permet de mettre en évidence une différence importante des oscillations de la tige (00L) pour L compris entre 1 et 1,5. Les modèles structuraux utilisés dans chacun des cas diffèrent principalement par la concentration atomique en or dans les plans 2 et 4. En effet, nous trouvons respectivement 50% et 90% at. Au, tandis que la référence [1] rapporte 90% et 65% at. Au. Des calculs à partir d'un modèle faisant varier la concentration atomique en or dans le second et le quatrième plans nous ont permis de vérifier la corrélation entre ces dernières grandeurs et la présence (ou non) d'une oscillation marquée entre $L=1$ et 1,5.

Par rapport à notre objectif d'étudier les propriétés catalytiques d'une surface composée en majorité d'atomes d'or contraints dans les deux premiers plans, conservant la reconstruction (1x2) en surface, nos résultats nous conduisent à limiter le chauffage à un seul recuit à 220°C. Ceci semble un bon compromis si on prend comme critères l'intensité de la tâche de surstructure et les oscillations de la tige (00L) (fig. 1). Il est maintenant nécessaire de valider cette proposition au cours d'une prochaine campagne.

[1] Kaukasoina et al. – Structural determination of an intermixed (1x2) Au film on Pd(110) by dynamical LEED analysis – Surf. Sci. 318 (1994) 243 – 252