

# CHAPITRE VI :

*Etude de la face  $Cu_{83}Pd_{17}(1,1,5)$*



## VI-A. Introduction

La structure des faces vicinales d'alliages est aujourd'hui encore mal comprise. Elle résulte d'un équilibre subtil entre l'énergie des terrasses, l'énergie d'interaction entre marches et l'énergie des défauts d'ordre chimique (parois d'antiphase). Avant qu'un modèle énergétique puisse rendre compte de ces structures, il est nécessaire d'avoir des informations expérimentales.

La face de  $\text{Cu}_{83}\text{Pd}_{17}(1,1,5)$  a été étudiée afin de connaître l'évolution de la morphologie des faces vicinales de l'alliage  $\text{Cu}_{83}\text{Pd}_{17}$  :

- en fonction de l'angle de coupe (i.e. la distance moyenne entre marches) par comparaison avec les résultats obtenus sur la face de  $\text{Cu}_{83}\text{Pd}_{17}(1,1,11)$  par S. Goapper *et al.* [1,2,3].
- en fonction de l'ordre chimique par comparaison avec la face de  $\text{Cu}(1,1,5)$  étudiée dans la première partie de ce travail de thèse.

## VI-B. Choix du système

Pour cette étude nous avons repris la même composition d'alliage que S. Goapper *et al.* [1,2,3]. Cette composition ( $\text{Cu}_{83}\text{Pd}_{17}$ ) a été choisie préférentiellement à la composition  $\text{Cu}_{75}\text{Pd}_{25}$  ( $\text{Cu}_3\text{Pd}$ ) car le diagramme de phases de cet alliage (cf. Figure VI-1), déterminé en partie par C. Ricolleau [4], présente, pour cette composition, une transition ordre ( $L1_2$ ) - désordre (A1) du premier ordre avec un domaine biphasé très étroit. De plus, à la composition  $\text{Cu}_{75}\text{Pd}_{25}$  le diagramme de phase montre des structures à longues périodes qui pourraient avoir une influence sur la morphologie de la surface.

L'écart à la stœchiométrie idéale  $\text{Cu}_3\text{Pd}$  implique l'existence à l'équilibre, en dessous de la température critique, d'une certaine quantité de désordre à l'intérieur du cristal, qui reste cependant globalement ordonné à longue distance.

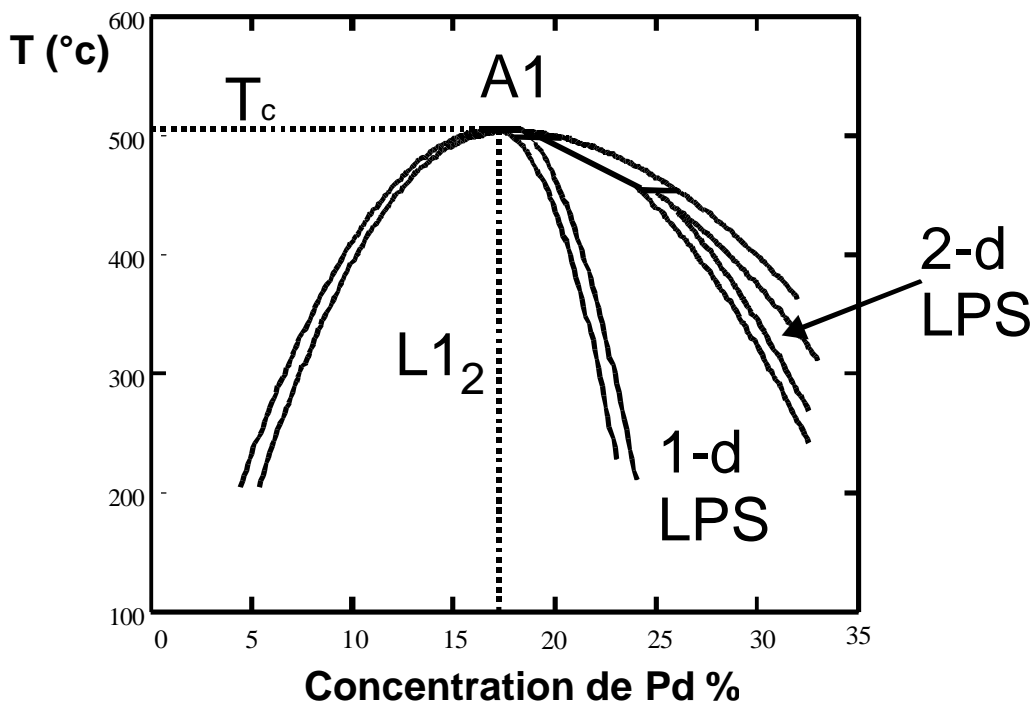


Figure VI-1 : Diagramme de phases simplifié du système Cu-Pd du côté riche en cuivre, tiré de [4]. (1-d LPS et 2-d LPS pour Long Period Structure unidimensionnelle et bidimensionnelle).

## **VI-C. Comparaison des faces (1,1,11) et (1,1,5) : objectifs**

Les faces (1,1,11) et (1,1,5) de  $\text{Cu}_{83}\text{Pd}_{17}$  se différencient uniquement par la largeur de leurs terrasses. Cette différence a une incidence sur l'énergie du système : l'énergie de surface des terrasses varie à priori en  $\ell_0$  et l'énergie d'interaction entre marches a une dépendance en  $A/\ell_0^2$ .

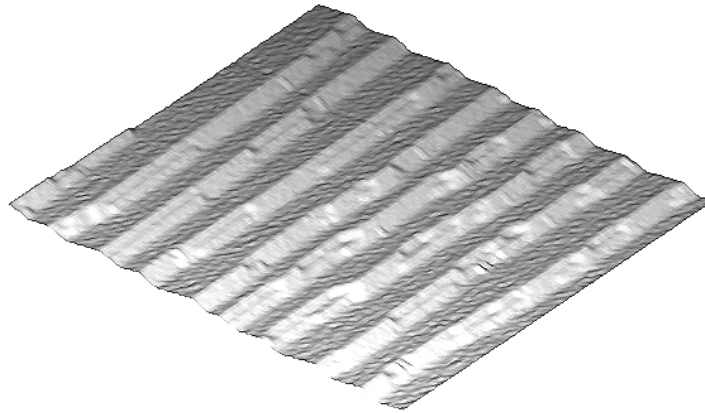
Pour fixer les objectifs de cette comparaison, il est important de rappeler les résultats obtenus par S. Goapper *et al.* [1,2,3] sur la face (1,1,11) :

- Dans la phase ordonnée du cristal ( $T < T_C$ ), les marches sont appariées [1,2] (cf. Figure VI-2). Ces doubles marches sont séparées par des terrasses pures cuivre en accord avec le fait que le plan terminal pur cuivre est d'énergie inférieure au plan terminal cuivre palladium [5,6].
- Dans la phase désordonnée du cristal ( $T > T_C$ ), la surface présente la structure usuelle en marches simples, identique à celle d'une surface de  $\text{Cu}(1,1,11)$  [1,2].
- Lors de la transition, le mouillage de la surface par le désordre a été observé et la distance entre marches appariées évolue proportionnellement au paramètre d'ordre chimique de surface [1,2].
- A plus grande échelle la surface présente une structure en domaine dans l'appariement des marches. Il a été montré que cette structure était induite par l'émergence des domaines chimiquement ordonnés de volume (variants) [1,3]. L'étude de cette structure a permis de suivre la cinétique de mise en ordre en présence d'une surface (voir Figure VI-3).

**L'objectif consiste donc à comparer la morphologie de la face (1,1,5) et de la face (1,1,11) afin d'obtenir des informations complémentaires sur l'importance des différents paramètres énergétiques intervenant dans la structure d'équilibre des faces vicinales d'alliage  $\text{Cu}_{83}\text{Pd}_{17}$ .**

Les résultats obtenus sur  $\text{Cu}(1,1,5)$  montrent que le STM est la technique de choix pour l'étude des faces (1,1,5). Ne pouvant disposer du STM à température variable, nous avons utilisé le STM à température ambiante.

a)



b)

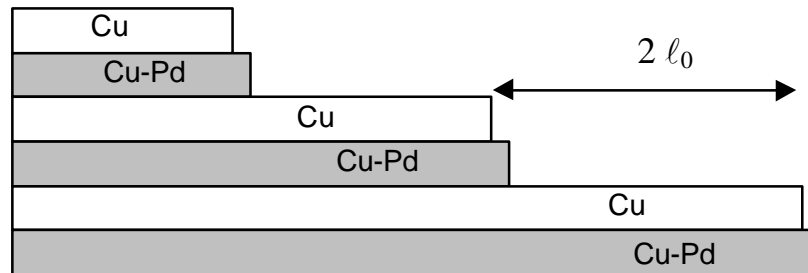


Figure VI-2 : Structure en marches doubles observée sur la face de  $\text{Cu}_{83}\text{Pd}_{17}(1,1,11)$  tirée de [1,2]. Figure a) image STM enregistrée à la température ambiante révélant la structure de marches doubles. Figure b) structure ordonnée qui s'en déduit.

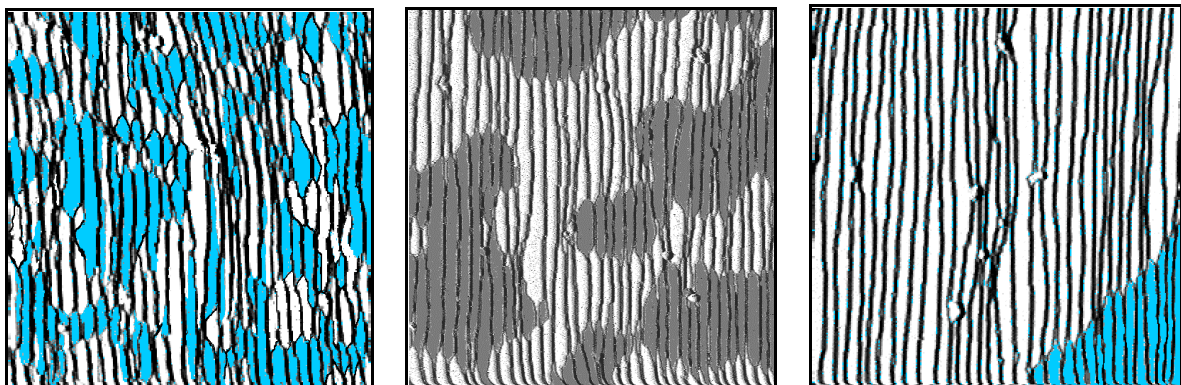


Figure VI-3 : Images STM  $1024\text{\AA} \times 1024\text{\AA}$  tirées de [1,3]. De gauche à droite : recuit de 8 min., 1 h et 48 h à  $T_C - 13$  K. Les zones grises et blanches sont associées à un appariement différent des marches. Chaque domaine de marches appariées est associé à un domaine chimiquement ordonné.

## **VI-D. Morphologie de la surface, influence du traitement thermique**

### **VI-D.1. Préparation de l'échantillon**

L'échantillon étudié a été découpé dans un monocristal de  $\text{Cu}_{83}\text{Pd}_{17}$  par électroérosion, puis poli mécaniquement et électrochimiquement (20 % en volume d'acide nitrique, 80 % d'acide acétique,  $V_{\text{DC}}=7$  V polarisation + sur l'échantillon, contre électrode en cuivre). Après cette préparation, l'erreur finale sur l'orientation  $\phi_0$  est de  $\pm 0.5^\circ$ . Une fois dans l'enceinte ultra-vide, l'échantillon est nettoyé par une succession de bombardements ioniques ( $\text{Ar}^+$ ,  $I_{\text{Ar}^+}=3\mu\text{A}$ , 600 eV) suivis de recuits à 850 K.

Le bombardement ionique a aussi pour effet de modifier la stœchiométrie de la surface de l'alliage. En effet, les ions  $\text{Ar}^+$  arrachent principalement des atomes des terrasses (cuivre) d'où un excès superficiel de palladium. La dissolution de l'excès de palladium débutant à 625 K, la stœchiométrie superficielle est rétablie, après chaque bombardement, en recuisant l'échantillon au dessus de  $T_C$  (=778 K [4]) durant au moins une quinzaine de minutes. La température de l'échantillon est ensuite abaissée sous  $T_C$  (typiquement  $T_C-50$  K) afin que le cristal s'ordonne. Différents temps de recuit sous  $T_C$  ont été réalisés.

Avant d'enregistrer des images, il est nécessaire de laisser l'échantillon à la température ambiante durant au moins 3 heures afin d'équilibrer les marches.

### **VI-D.2. Images STM obtenues, comparaison avec la face $\text{Cu}_{83}\text{Pd}_{17}(1,1,11)$**

Les images STM ont été enregistrées à la température ambiante après les deux types de traitements thermiques définis dans le Tableau VI-1.

La Figure VI-4 et la Figure VI-5 représentent respectivement deux images enregistrées suite aux traitements thermiques 1 et 2. On observe sur ces images une morphologie complètement différente de celle obtenue sur la face de  $\text{Cu}_{83}\text{Pd}_{17}(1,1,11)$  :

- **Les marches sont simples**, elles ne s'apparient pas.

- Contrairement au cas du  $\text{Cu}_{83}\text{Pd}_{17}(1,1,11)$ , aucun contraste chimique n'a été observé sur les bords de marches : **les terrasses sont donc à priori pures cuivre.**
- **Aucune signature de l'émergence des parois d'antiphase n'a été observée,** alors qu'avec le traitement thermique 2 (voir Figure VI-5) le volume est constitué de domaines ordonnés de moins de 100 Å de diamètre [1,3].

	Préparation de la surface			Taille des domaines ordonnés en volume de l'alliage $\text{Cu}_{83}\text{Pd}_{17}$ [1,3]
Traitement 1	Recuit à $T_C+80$ K 30 min	Recuit à $T_C-50$ K 12 h	Après 3 h de refroidissement, enregistrement des images à $T=300$ K	$\approx 700$ Å
Traitement 2	Recuit à $T_C+80$ K 1h, puis trempé		Après 3 h de refroidissement, enregistrement des images à $T=300$ K	$< 100$ Å

Tableau VI-1 : Traitements thermiques subis par la surface avant enregistrement.

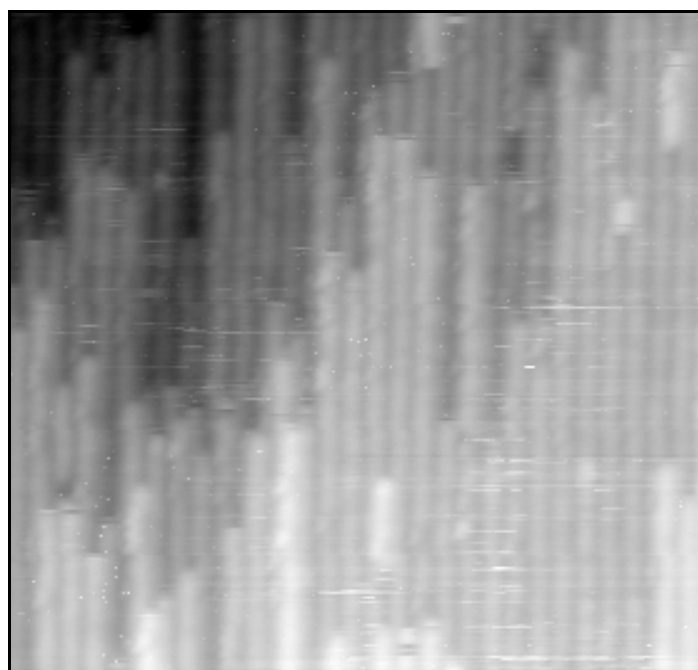


Figure VI-4 : Image STM ( $280\text{Å} \times 330\text{Å}$ ) enregistrée à  $T=300$  K, après le traitement 1 ( $I=0.6$  nA et  $V_s=-1$  V).



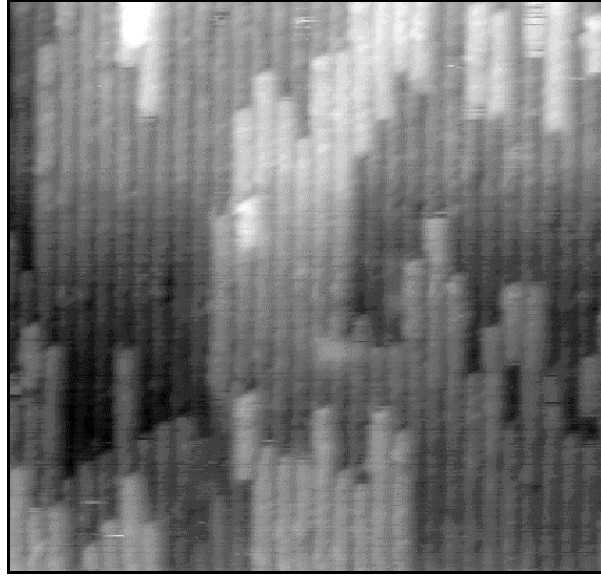


Figure VI-5 : Image STM ( $230\text{\AA}\times 230\text{\AA}$ ) enregistrée à  $T=300\text{ K}$ , après le traitement 2 ( $I=0.12\text{ nA}$  et  $V_s=-1\text{ V}$ ).

### VI-D.3. Interprétation des images obtenues

#### VI-D.3.1. Modèle structural

Ces observations nous permettent de proposer un modèle pour la structure. Les terrasses étant pures Cu, ceci implique la présence de parois d'antiphase verticales et horizontales pour le raccordement avec le volume. Une représentation de cette structure sous-jacente est donnée sur la Figure VI-6.

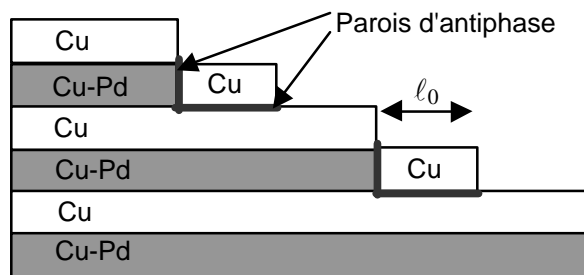


Figure VI-6 : Structure du  $\text{Cu}_{83}\text{Pd}_{17}(1,1,5)$  proposée à la suite des observations STM réalisées.

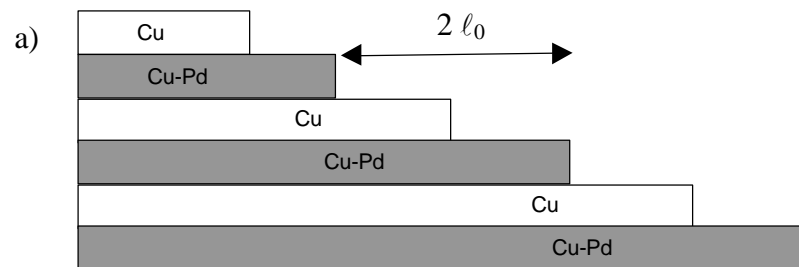
Les parois représentées de manière abruptes sur la Figure VI-6, peuvent être diluées sur plusieurs plans.

Afin d'expliquer de façon cohérente, à la fois la structure marches simples de la face  $\text{Cu}_{83}\text{Pd}_{17}(1,1,5)$  et la structure marches doubles des faces à grandes largeurs de terrasses

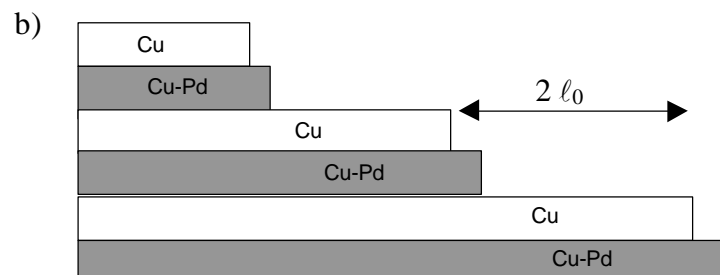
( $\text{Cu}_{83}\text{Pd}_{17}(1,1,11)$  et une face vicinale de  $\text{Cu}_{83}\text{Pd}_{17}(1,1,0)$  angle de coupe  $1.8^\circ$ ), un modèle énergétique a été élaboré par L. Barbier *et al.* [7]. Il est présenté dans le paragraphe suivant.

### VI-D.3.2. Modèle énergétique

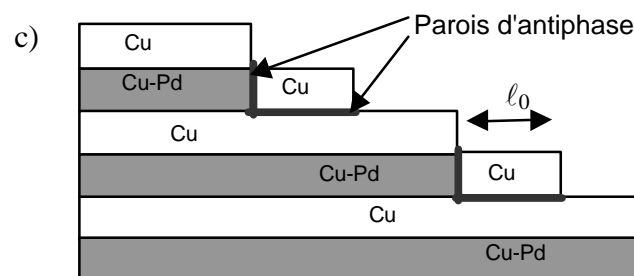
Ce modèle n'est pas un modèle quantitatif précis. L'objectif est d'avoir une idée de la tendance entre structures marches simples et marches doubles en fonction de la distance entre marches. La Figure VI-7 reproduit la coupe de volume et les deux structures proposées : marches doubles et marches simples.



Coupe de volume



Marches doubles



Marches simples

Figure VI-7 : Les différentes structures des faces vicinales du  $\text{Cu}_{83}\text{Pd}_{17}$  : a) la coupe de volume, b) la structure marches doubles et c) la structure marches simples.

La coupe de volume (voir Figure VI-7 a) est choisie comme état de référence pour l'énergie libre ( $F=0$ ).

Pour la structure en **marches doubles**, la différence d'énergie libre  $dF_2$ , par maille élémentaire de surface ( $2\ell_0$ ), par rapport à la coupe de volume, provient du changement de structure marches simples - marches doubles et de la transformation d'une terrasse Cu-Pd en une terrasse pure Cu. On obtient donc :

$$(VI-1) \quad dF_2 = (F_{dm} - 2F_{sm}) + \ell_0 (F_{tCu} - F_{tCuPd}),$$

où  $F_{dm}$  et  $F_{sm}$  sont les énergies libres de formation d'une marche double et d'une marche simple.  $F_{tCu}$  et  $F_{tCuPd}$  sont les énergies libres (par unité de surface) d'une terrasse pure Cu et d'une terrasse Cu-Pd.

La répulsion entre marches (dont l'interaction élastique en  $A/\ell^2$ ) conduit à  $F_{dm} - 2F_{sm} > 0$ . Le plan des terrasses étant pur Cu, on a  $F_{tCu} - F_{tCuPd} < 0$ .

Pour la structure **marches simples**, la différence d'énergie libre  $dF_1$ , par maille élémentaire de surface, par rapport à la coupe de volume est due à la transformation d'une terrasse Cu-Pd en une terrasse pure Cu et à la présence de parois d'antiphase parallèles et perpendiculaires aux terrasses. On a :

$$(VI-2) \quad dF_1 = \ell_0 (F_{tCu} - F_{tCuPd}) + \ell_0 F_{APB//} + F_{APB\perp},$$

où  $F_{APB//}$  et  $F_{APB\perp}$  sont les énergies libres de formation d'une paroi d'antiphase parallèle et perpendiculaire aux terrasses.

Les parois d'antiphases sont des défauts d'ordre chimique, ce qui implique que  $F_{APB//} > 0$  et  $F_{APB\perp} > 0$ .

La différence d'énergie libre entre l'état marches doubles et marches simples est donnée par :

$$(VI-3) \quad \Delta F_{21} = dF_2 - dF_1 = (F_{dm} - 2F_{sm}) - F_{APB\perp} - \ell_0 F_{APB//}.$$

Si  $F_a = (F_{dm} - 2F_{sm}) - F_{APB\perp} < 0$ , le système est toujours dans l'état marches doubles. Dans le cas contraire,  $F_a = (F_{dm} - 2F_{sm}) - F_{APB\perp} > 0$ , il existe une transition entre l'état

marches simples et l'état marches doubles pour une valeur de  $\ell_0$ . Dans tous les cas la relation (VI-3) montre que l'état marches doubles est favorisé pour les grandes valeurs de  $\ell_0$ . C'est pourquoi l'expérience a été orientée vers l'étude d'une surface à petite distance entre marches.

Pour le  $\text{Cu}_{83}\text{Pd}_{17}$ , les marches doubles sont observées ( $\Delta F_{21} < 0$ ) pour  $\ell_0 = 5.5$  (face (1,1,11)) [1,2], donc :

$$(VI-4) \quad (F_{dm} - 2F_{sm}) - F_{APBL} < (\ell_0 = 5.5)F_{APB//} .$$

Pour  $\ell_0=2.5$  (face (1,1,5)), on observe un état marches simples ( $\Delta F_{21} > 0$ ) :

$$(VI-5) \quad (F_{dm} - 2F_{sm}) - F_{APBL} > (\ell_0 = 2.5)F_{APB//} > 0 .$$

L'observation de la transition entre une face (1,1,11) et (1,1,5) impose donc :

$$(VI-6) \quad F_a = (F_{dm} - 2F_{sm}) - F_{APBL} > 0 ,$$

et

$$(VI-7) \quad (\ell_0 = 5.5)F_{APB//} > (F_{dm} - 2F_{sm}) - F_{APBL} > (\ell_0 = 2.5)F_{APB//} > 0 .$$

#### VI-D.4. Analyse statistique de la position des marches

L'analyse statistique de la position des marches sur la face de  $\text{Cu}_{83}\text{Pd}_{17}(1,1,5)$  a été réalisée de manière identique à celle de la face  $\text{Cu}(1,1,5)$  à  $T=300$  K. Les images analysées ont été obtenues après le traitement thermique de type 2. La statistique a été réalisée sur 3 images de  $300 \text{ \AA} \times 250 \text{ \AA}$ , soit  $3.9 \text{ \mu m}$  de longueur de marches. Sur ces images les marches secondaires ont été retirées en utilisant la procédure présentée dans le cas du  $\text{Cu}(1,1,5)$  (cf. § IV-C.5.1.).

On observe que la fonction de corrélation  $G(m,0)$  et la distribution des largeurs de terrasses de  $\text{Cu}_{83}\text{Pd}_{17}(1,1,5)$  et de  $\text{Cu}(1,1,5)$  sont très proches (voir Figure VI-8 et Figure VI-10). Aux courtes distances, la fonction de corrélation  $G(0,y)$  du  $\text{Cu}_{83}\text{Pd}_{17}(1,1,5)$  diffère, quant à elle, de celle mesurée expérimentalement sur la face  $\text{Cu}(1,1,5)$  (Figure VI-9). La fonction  $G(0,y)$  de  $\text{Cu}_{83}\text{Pd}_{17}(1,1,5)$  est plus proche de la simulation Monte Carlo (voir Figure VI-9) réalisée avec les paramètres déterminés pour le  $\text{Cu}(1,1,5)$  ( $A=100$  K et  $E_k=1430$  K, cf.

paragraphe IV-C.7). Ceci s'interprète par une contribution temporelle dans  $G(0,y(t))$  plus faible pour l'alliage  $\text{Cu}_{83}\text{Pd}_{17}(1,1,5)$  que pour  $\text{Cu}(1,1,5)$ .

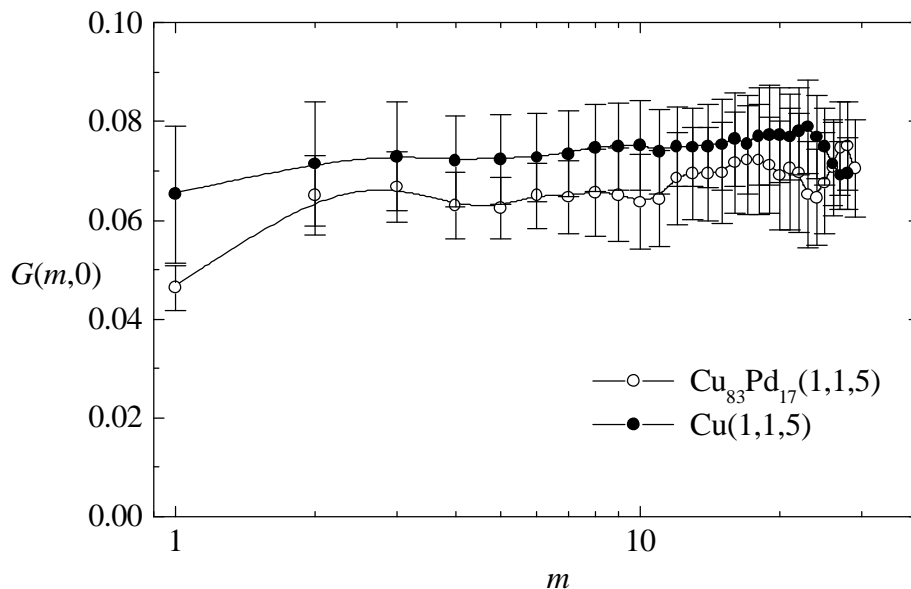


Figure VI-8 : Fonctions de corrélation expérimentales  $G(m,0)$  de  $\text{Cu}_{83}\text{Pd}_{17}(1,1,5)$  et de  $\text{Cu}(1,1,5)$  à  $T=300$  K.

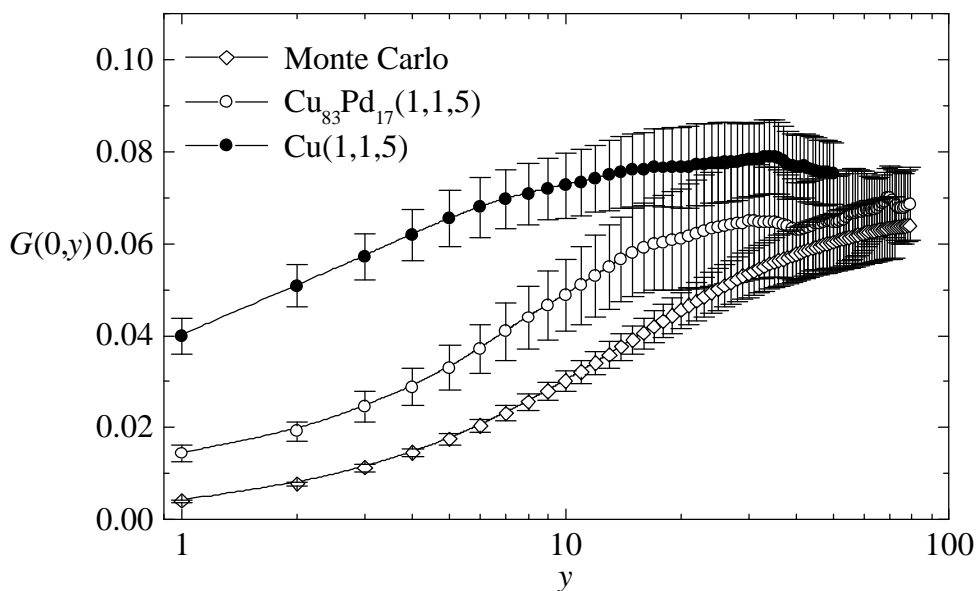


Figure VI-9 : Fonctions de corrélation expérimentales  $G(0,y)$  de  $\text{Cu}_{83}\text{Pd}_{17}(1,1,5)$  et de  $\text{Cu}(1,1,5)$  à  $T=300$  K. Comparaison avec  $G(0,y)$  obtenue par simulation Monte Carlo pour les paramètres de  $\text{Cu}(1,1,5)$  ( $A=100$  K et  $E_k=1430$  K).

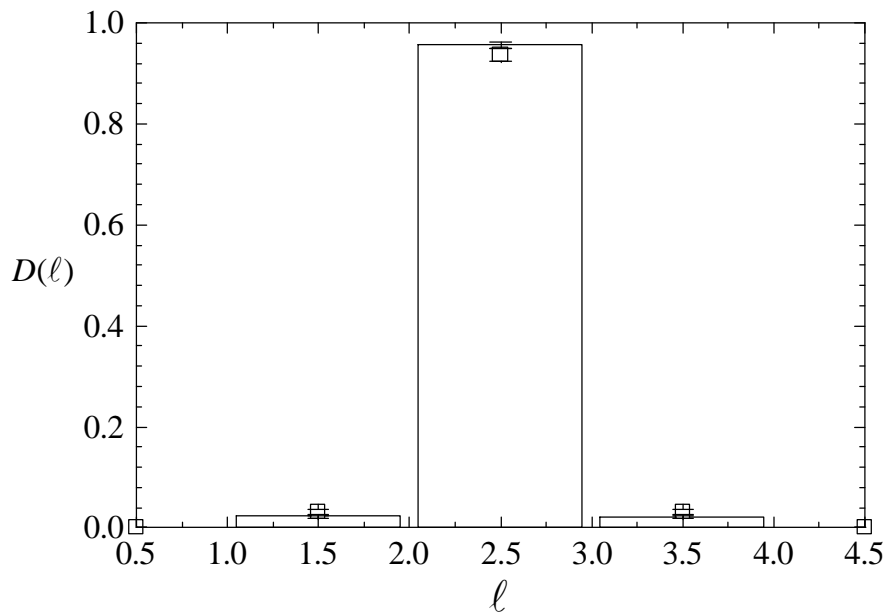


Figure VI-10 : Distributions des largeurs de terrasses expérimentales de  $\text{Cu}_{83}\text{Pd}_{17}(1,1,5)$  (histogramme) et de  $\text{Cu}(1,1,5)$  (?) mesurées à  $T=300$  K.

On obtient donc que la face de  $\text{Cu}_{83}\text{Pd}_{17}(1,1,5)$  a un comportement très proche de celui de la face de  $\text{Cu}(1,1,5)$  à  $T=300$  K. La structure ordonnée sous-jacente ne modifie donc pas, à cette température, le comportement des marches pures cuivres.

## VI-E. Conclusion

Sur la face de  $\text{Cu}_{83}\text{Pd}_{17}(1,1,5)$ , nous avons observé :

- que **les marches sont simples**, contrairement au cas de la face de  $\text{Cu}_{83}\text{Pd}_{17}(1,1,11)$  sur laquelle les marches sont appariées,
- l'absence de contraste chimique sur les images STM, ce qui implique que **les terrasses sont toutes pures cuivre**,
- **aucune signature de l'émergence des parois d'antiphase de volume**,
- **un désordre thermique similaire à celui du  $\text{Cu}(1,1,5)$ .**

De ces observations et de la comparaison avec la face  $\text{Cu}_{83}\text{Pd}_{17}(1,1,11)$ , on peut conclure que pour les grandes valeurs de  $\ell_0$ , c'est l'excès d'énergie des terrasses Cu-Pd qui impose la morphologie (marches doubles sur  $\text{Cu}_{83}\text{Pd}_{17}(1,1,11)$ ), tandis que pour les faibles valeurs de  $\ell_0$  c'est l'énergie d'interaction entre marches (marches simples sur  $\text{Cu}_{83}\text{Pd}_{17}(1,1,5)$ ). En suivant le modèle énergétique élaboré, ce comportement se résume à la condition :

$$(\ell_0 = 5.5)F_{APB//} + F_{APB\perp} > (F_{dm} - 2F_{sm}) > (\ell_0 = 2.5)F_{APB//} + F_{APB\perp} > 0.$$

## BIBLIOGRAPHIE

---

- [1] S. Goapper, Thèse de l'Université de Marne la Vallée (1998).
- [2] L. Barbier, S. Goapper, B. Salanon, R. Caudron, A. Loiseau, J. Alvarez, S. Ferrer et X. Torrelles, Phys. Rev. Lett. **78** (1997) 3003.
- [3] S. Goapper, L. Barbier, B. Salanon, A. Loiseau et X. Torrelles, Phys. Rev. **B 57** (1998) 12497.
- [4] C. Ricolleau, Thèse de l'Université Paris VI (1992).
- [5] M.A Newton, S.M. Francis, Y. Li, D. Daw et M. Bowker, Surf. Sci. **259** (1991) 45.
- [6] R.H. Bergmans, M. Van de Grift, A.W. Denier van de Gon et H.H. Brongersma, Surf. Sci. **345** (1996) 303.
- [7] L. Barbier, B. Salanon et A. Loiseau, Phys. Rev. **B 50** (1994) 4929.