

Structure et morphologie de couches ultraminces et nanostructures de NiO / Cu(111) et NiO / FeNi / Cu(111)

Stefan STANESCU

- Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS)
Groupe Surfaces et Interfaces (GSI)
- CEA – Grenoble, Département de la Recherche Fondamentale sur la Matière Condensée (DRFMC)
Service de Physique des Matériaux et des Microstructures (SP2M)
- European Synchrotron Radiation Facility (ESRF)
ID12b (ID08), BM32-SUV

Plan de l'exposé

1. Motivation - but du travail

2. Couches ultraminces de NiO à 300K:

- stœchiométrie
- morphologie: espace direct et espace réciproque
- bicouches NiO / FeNi / Cu(111) à 300K
- conclusions

3. Couches ultraminces de NiO = Ni + O₂ à 550K:

- stœchiométrie
- croissance et morphologie
- structure de surface
- bicouches NiO / FeNi / Cu(111) à 450K
- conclusions

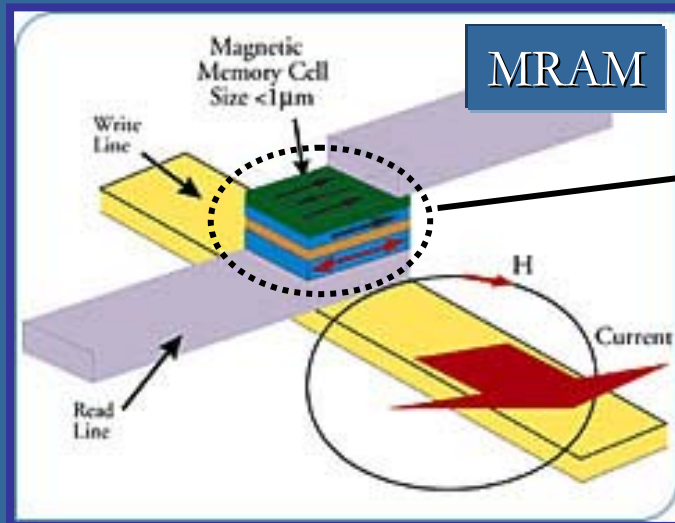
4. Conclusions et perspectives

1. Motivation - but du travail

NiO

- catalyse

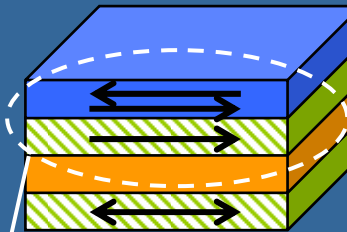
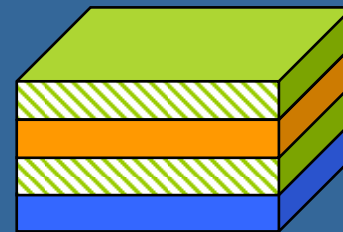
- enregistrement magnétique haute densité



Vannes de spins

“bottom”

“top”



AF = NiO
F = FeNi
NM = Cu

thèse C. MOCUTA

NiO/FeNi/Cu

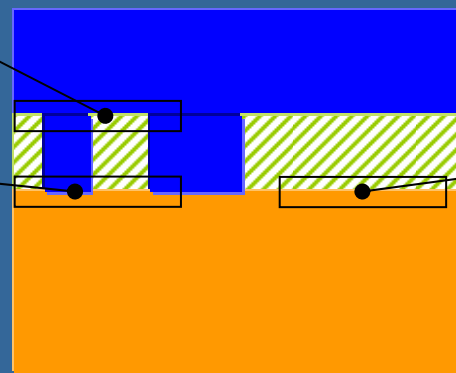
« pin-holes »

NiO/Cu

FeNi/Cu

thèse S. STANESCU

thèse S. CHERIFI

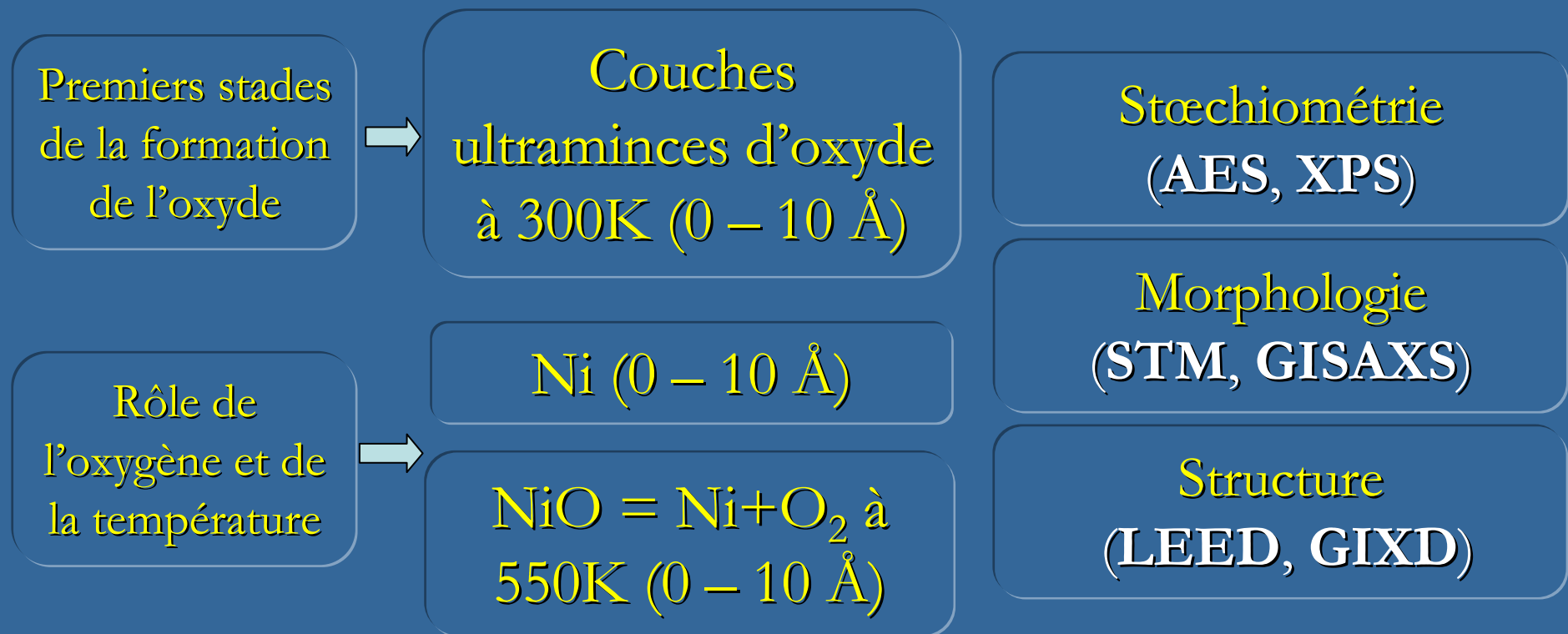


1. Motivation - but du travail

Démarche expérimentale:

Métaux de transition - grande affinité à l'oxydation

⇒ évaporation par bombardement électronique de **NiO pépites** sous UHV



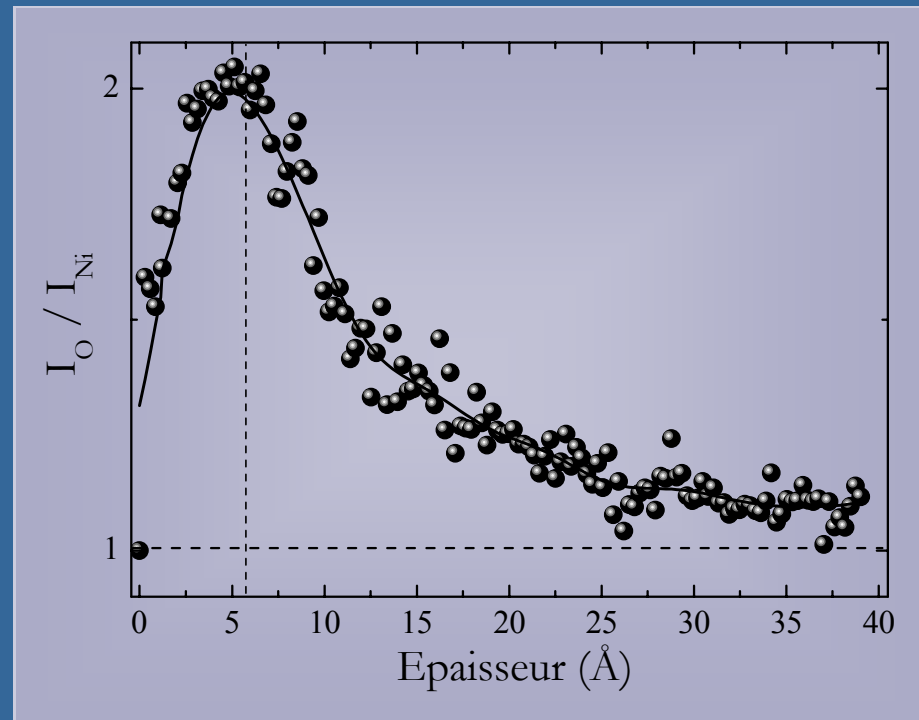
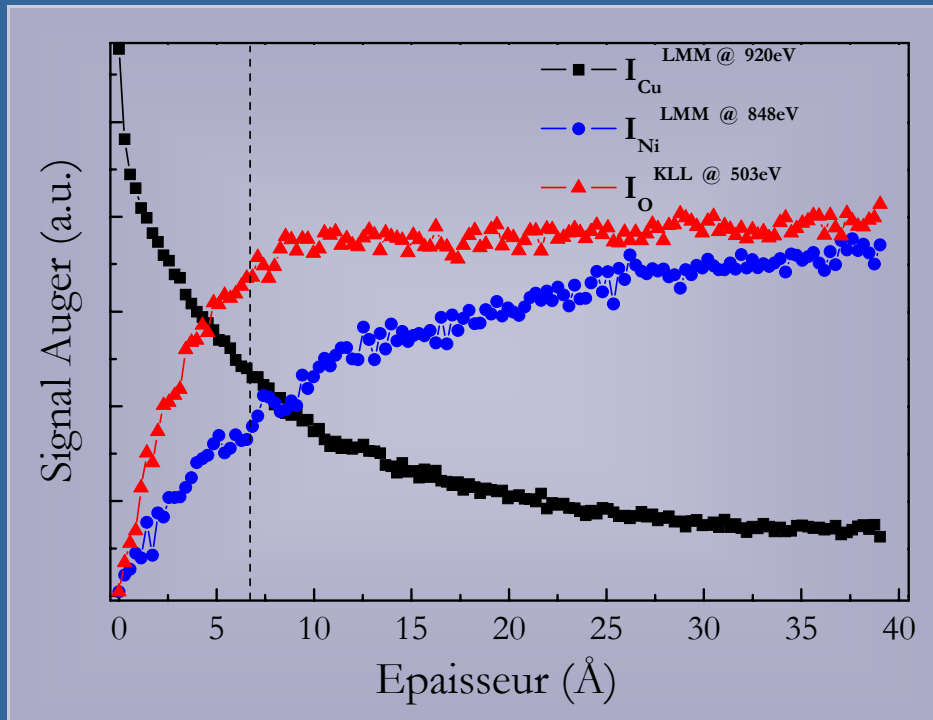
1. Motivation - but du travail

2. Couches ultraminces de NiO à 300K: - stœchiométrie

3. Couches ultraminces de NiO = Ni + O₂ à 550K

4. Conclusions et perspectives

2. NiO à 300K – stœchiométrie (AES)



temps

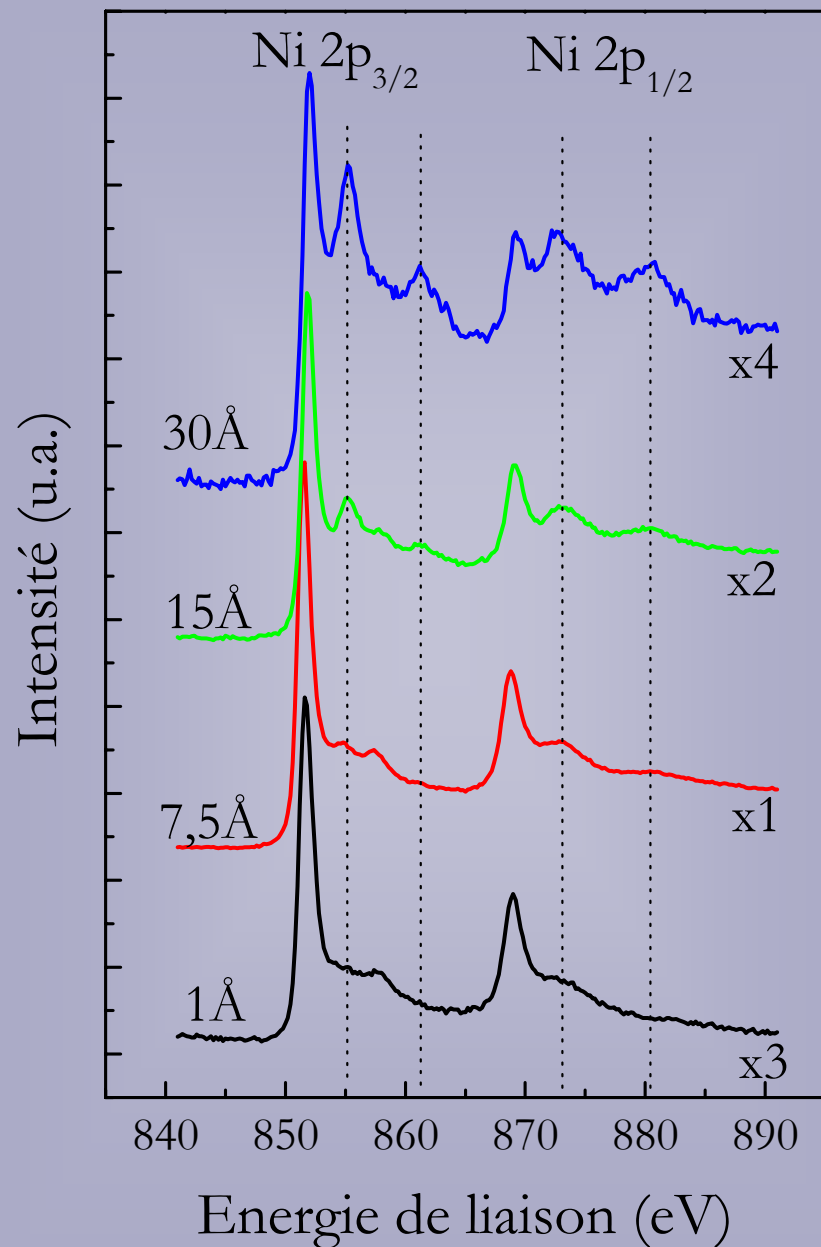
$$\lambda_{Cu} \cong 10 \text{ \AA}$$

$$\phi \cong 0,03 \text{ \AA/min.}$$

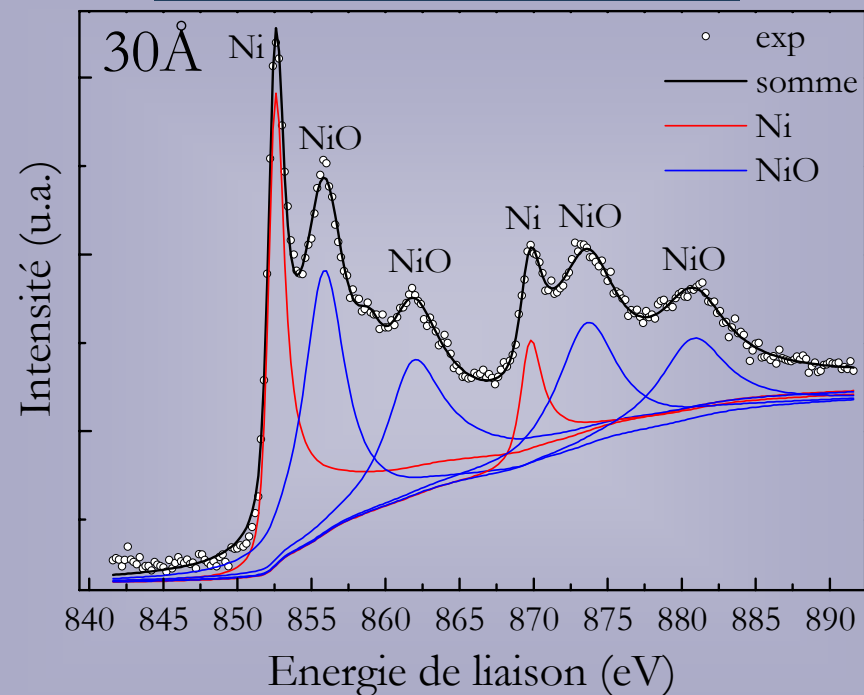
épaisseur

- ☛ stœchiométrie - 2 régimes:
 - divergence (0 – 7 Å)
 - convergence (7 – 40 Å)
- ☛ Ni:O ~ 1:1 pour $d \geq 25 \text{ \AA}$

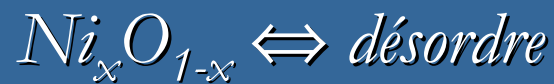
2. NiO à 300K – stœchiométrie (XPS)



Décomposition Ni + NiO

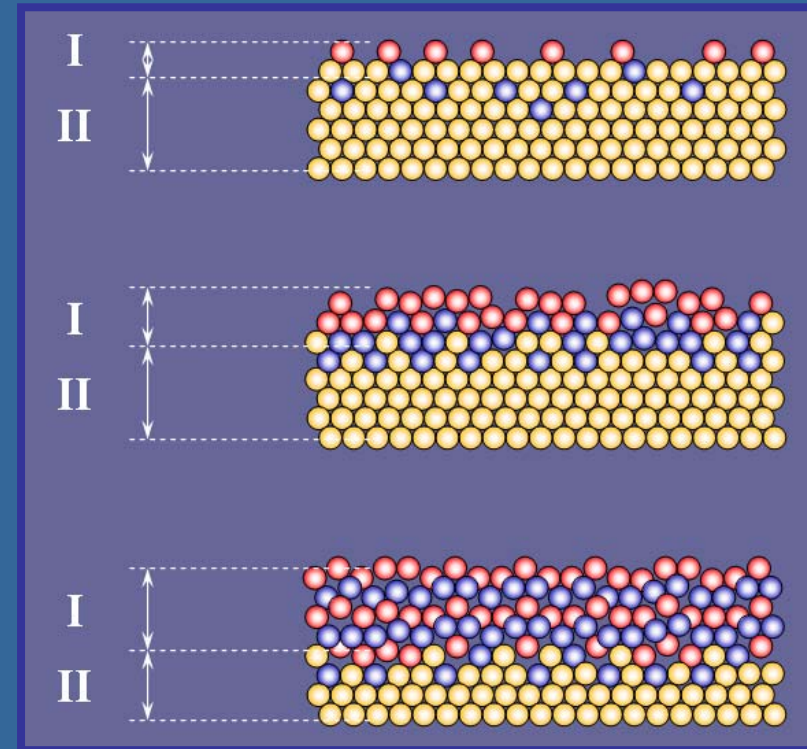
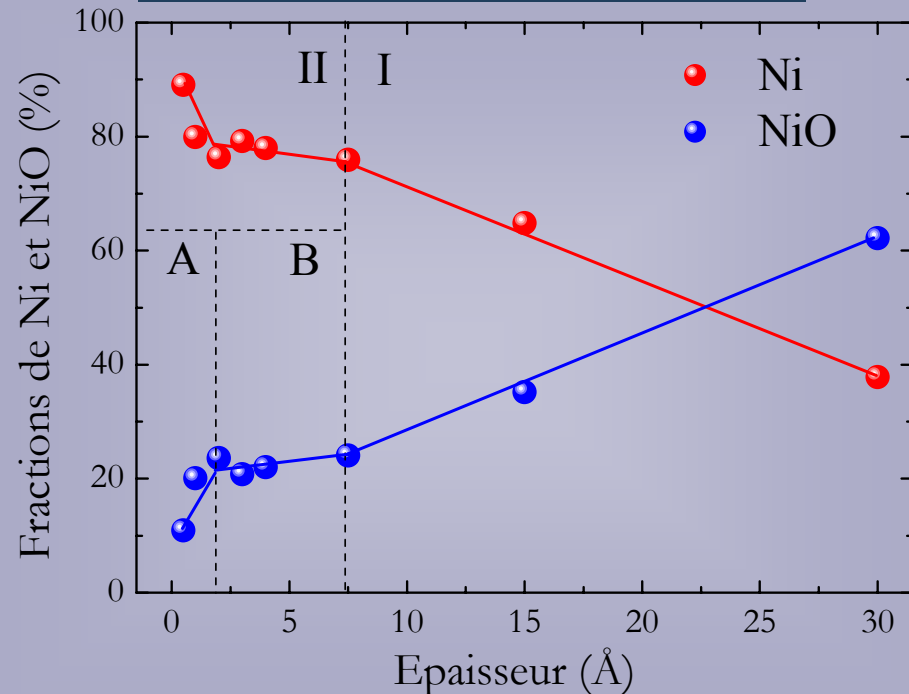


$$\Delta_{\text{NiO}} = 17,8 \text{ eV} (< 18,4 \text{ eV} - \text{NiO volume})$$



2. NiO à 300K – stœchiométrie – diffusion différentielle

Evolution fractions Ni et NiO



- ☛ 0 – 2 Å (**II-A**) \Rightarrow Ni \gg NiO; début formation NiO
- ☛ 2 – 7 Å (**II-B**) \Rightarrow Ni \gg NiO; équilibre Ni : NiO
- ☛ 7 – 30 Å (**I**) \Rightarrow Ni < NiO; formation NiO en surface
- ☛ à 30 Å \Rightarrow 40% Ni métallique

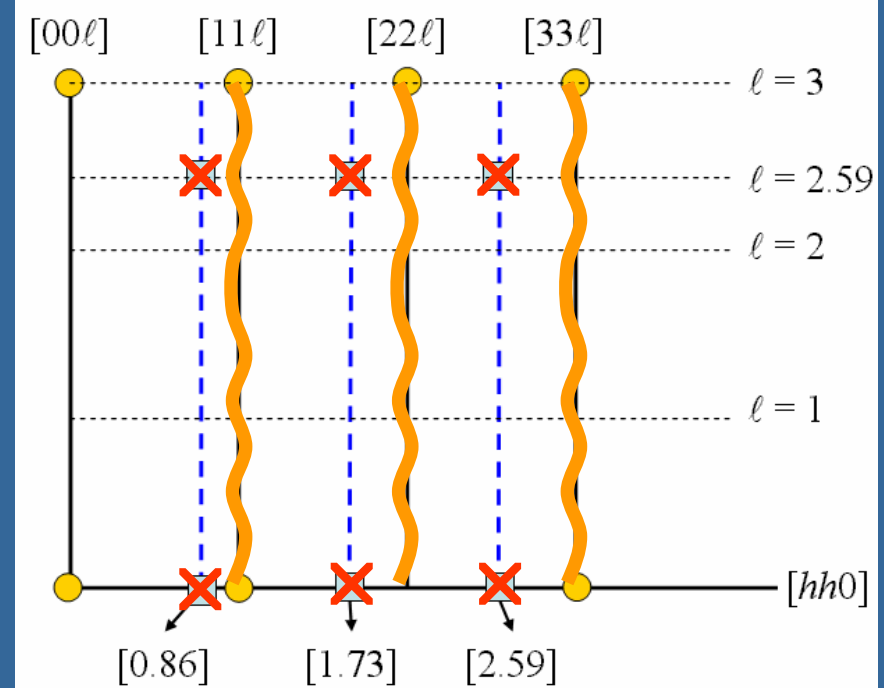
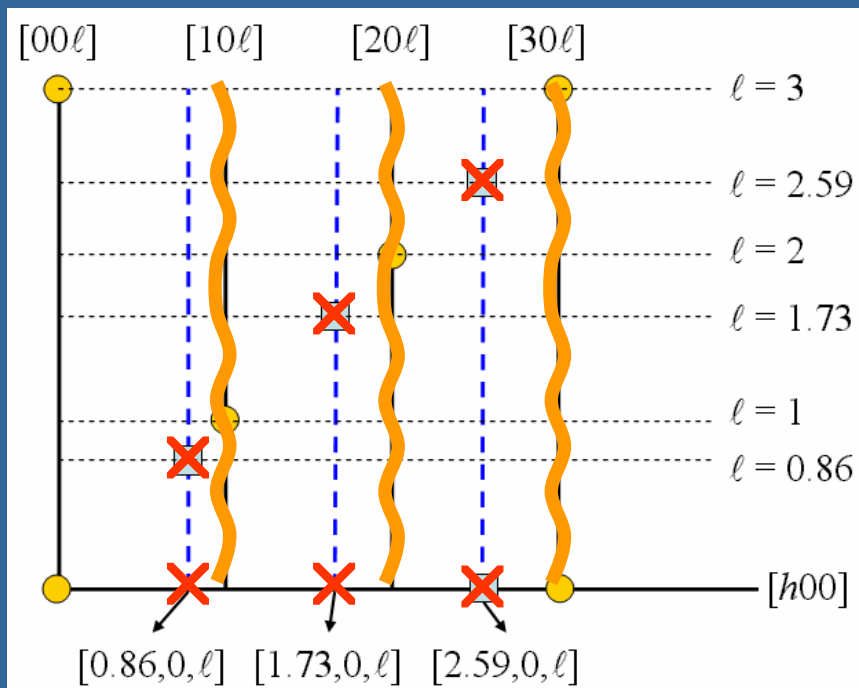
2. NiO à 300K – stœchiométrie (GIXD)

ESPACE RECIPROQUE: NiO(111)/Cu(111)

plan ($h0\ell$)

- Bragg - Cu(111)
- Bragg - NiO(111)

plan ($hh\ell$)

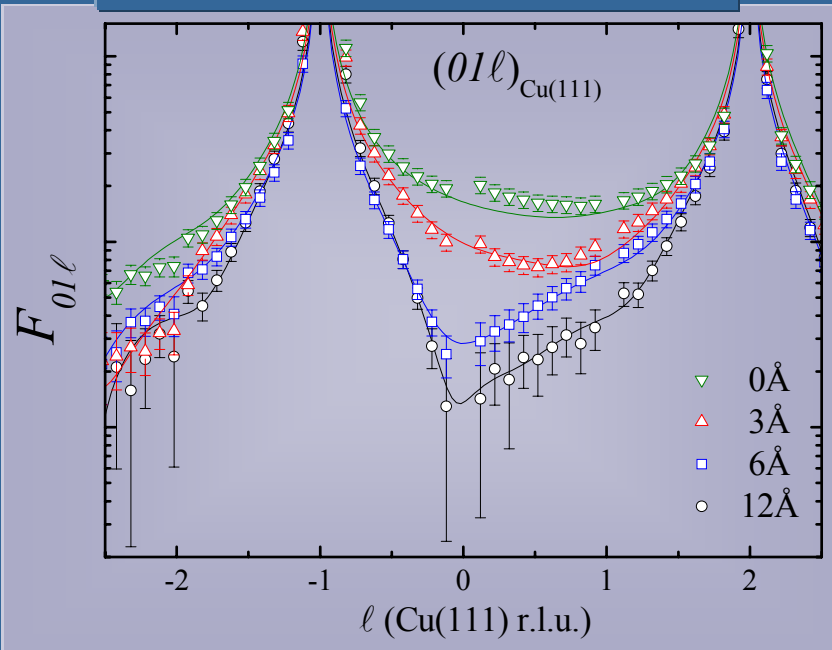


pas d'ordre cristallin

\Rightarrow diffusion différentielle – **quantitatif**

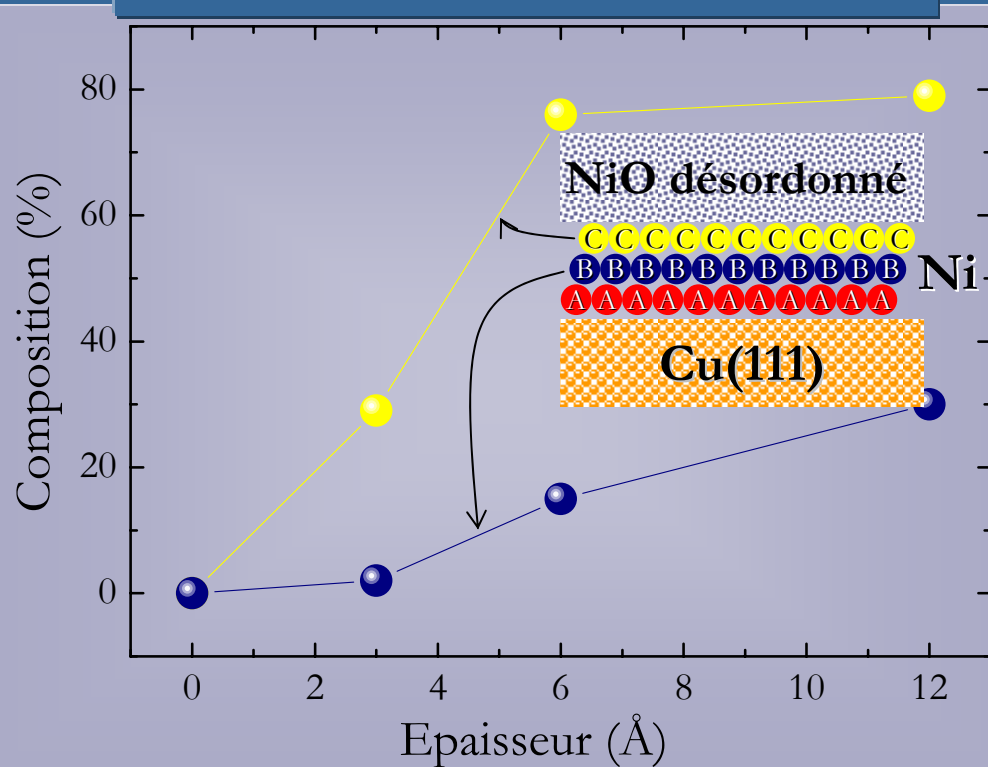
2. NiO à 300K – stœchiométrie (GIXD)

Interférences avec le substrat



@ ESRF, BM32

Formation d'une couche de Ni en site



NiO(désordonné)/Ni(en site)/Cu(111)

1. Motivation - but du travail

2. Couches ultraminces de NiO à 300K:

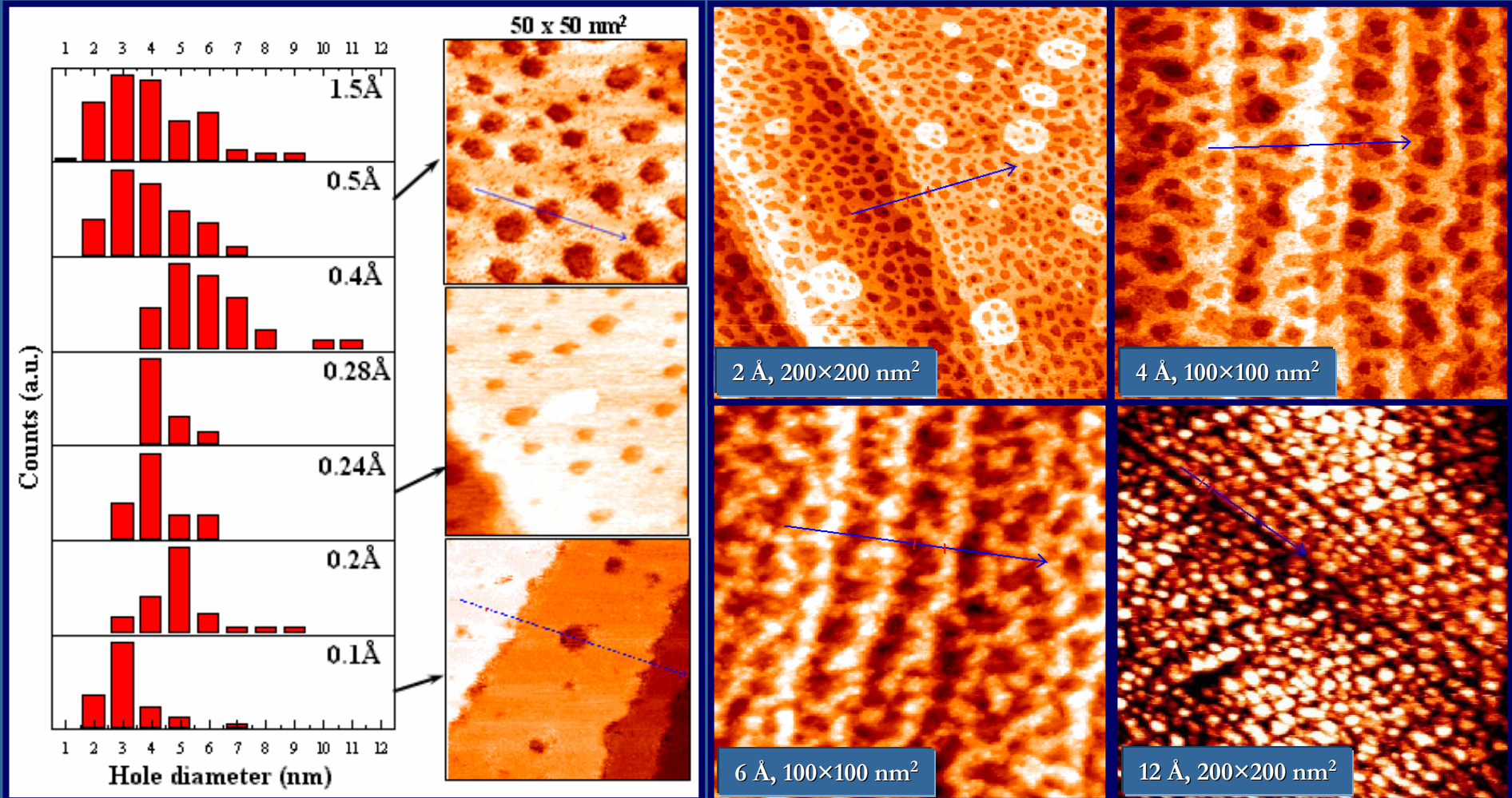
- stœchiométrie

- morphologie: espace direct et
espace réciproque

3. Couches ultraminces de NiO = Ni + O₂ à 550K

4. Conclusions et perspectives

2. NiO à 300K – morphologie: espace direct (STM)



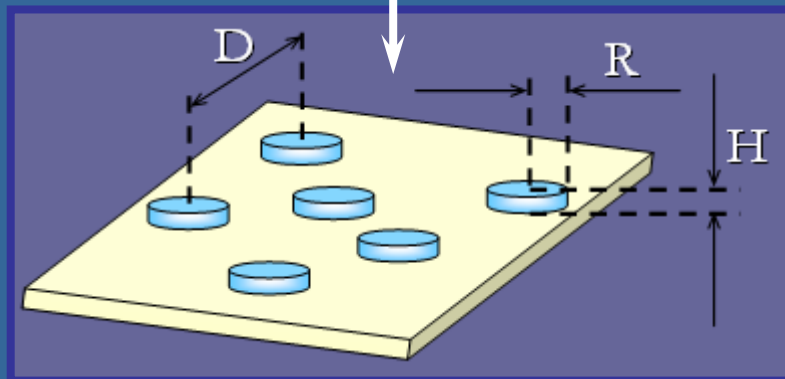
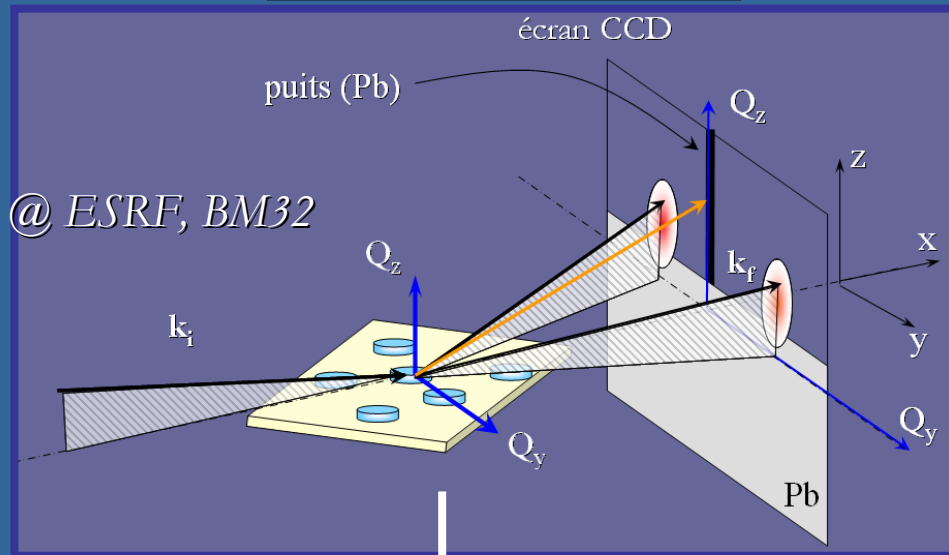
0 – 2 Å ⇒ nucléation et multiplication de trous dans le Cu(111)

2 – 6 Å ⇒ évolution de la taille des trous (dans - et hors - plan);

6 – 12 Å ⇒ croissance 3D (formation des îlots)

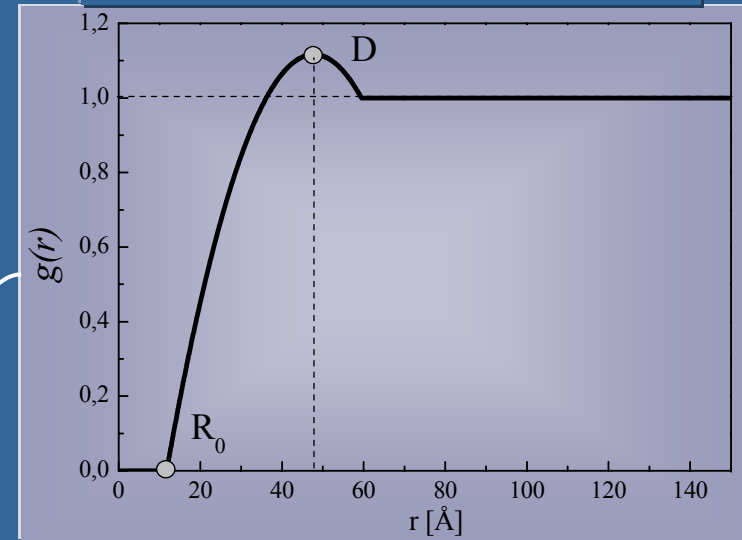
2. NiO à 300K – morphologie: espace réciproque (GISAXS)

Géométrie - principe

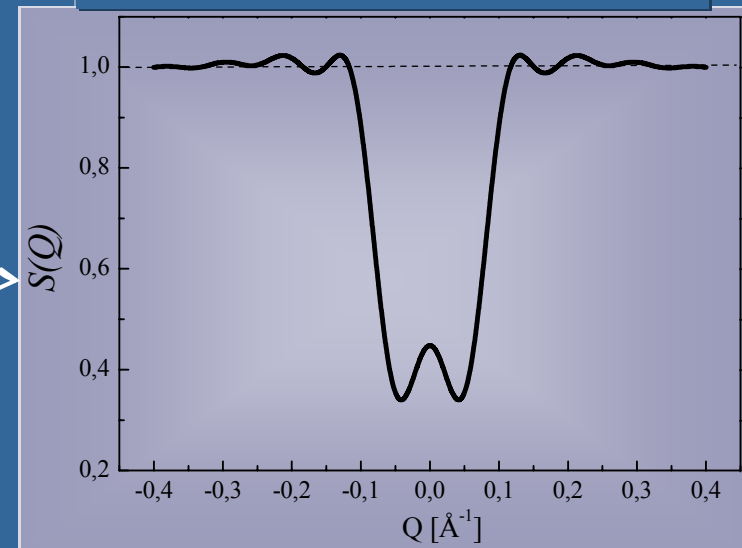


Fourier

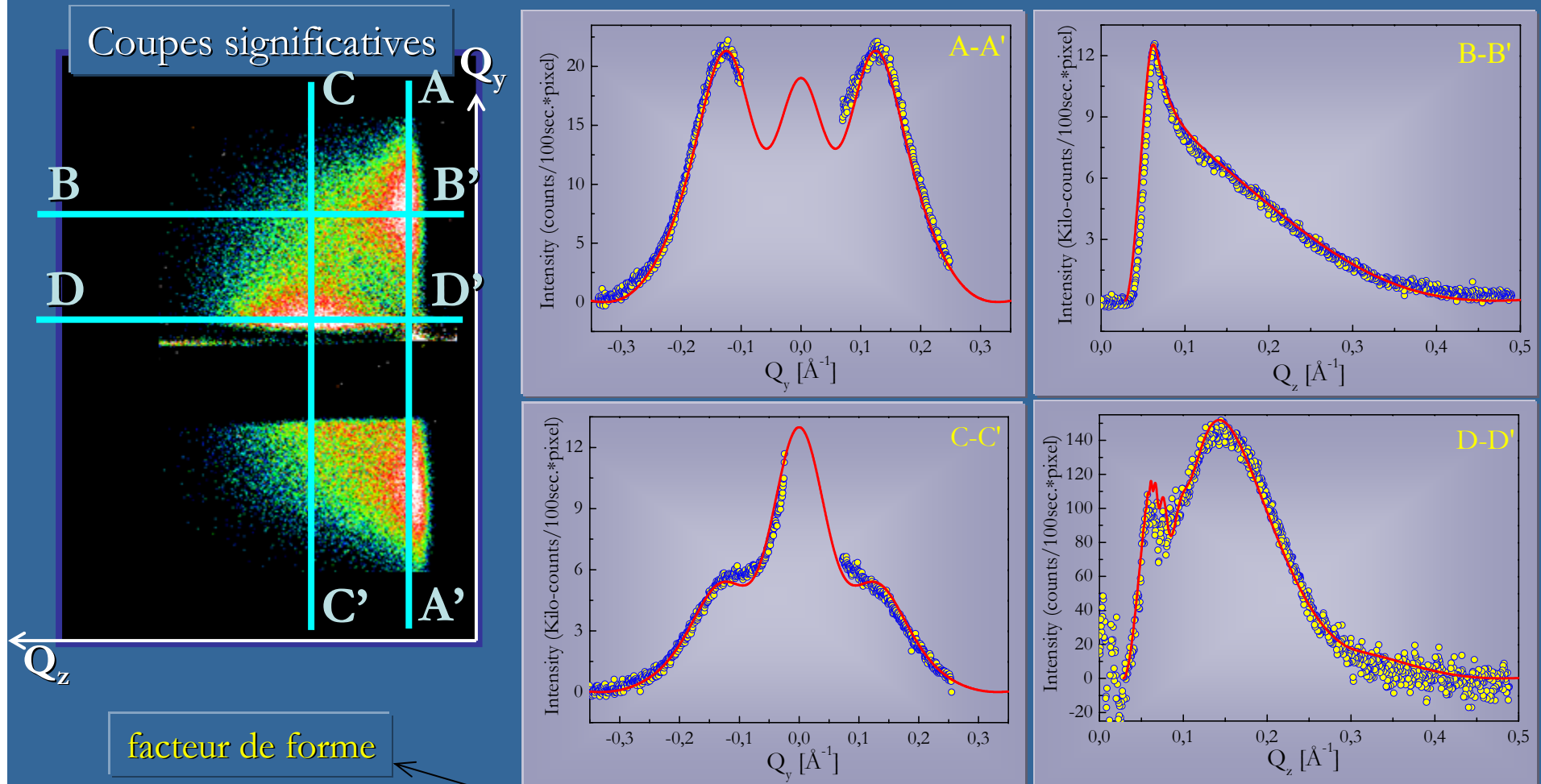
Fonction de distribution $g(r)$



Fonction d'interférence $S(Q)$



2. NiO à 300K – morphologie: espace réciproque (GISAXS)



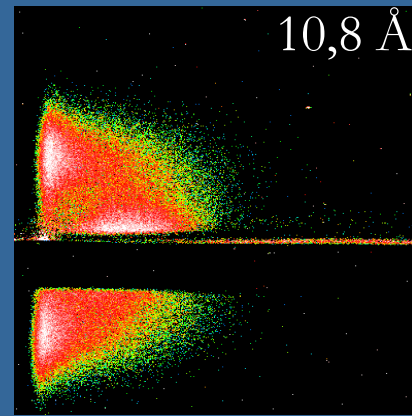
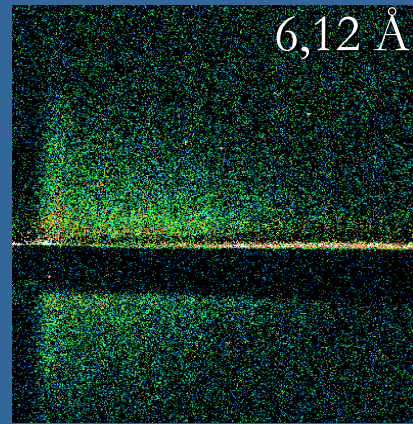
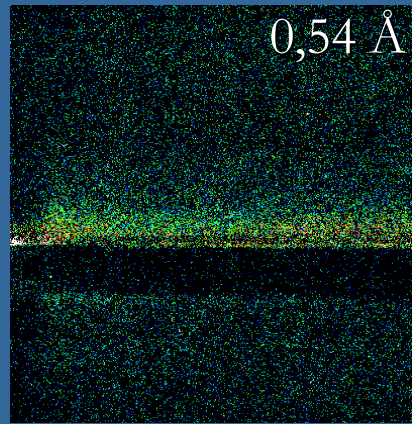
$$I_{\text{diffusée}}(Q_y, Q_z) = A_1 \cdot P_i \cdot S_i \cdot T_i + A_2 \cdot P_t \cdot S_t \cdot T_t + A_3 \cdot R_{\text{Kiessig}}$$

fonction d'interférence

fonction de transmission

réflectivité

2. NiO à 300K – morphologie: espace réciproque (GISAXS)



0,54 Å

trous:

$$R_t = 20 \pm 2 \text{ \AA}$$

$$H_t = 2,07 \text{ \AA}$$

6,12 Å

trous:

$$R_h = 23,85 \pm 0,05 \text{ \AA}$$

$$H_h = 11,75 \pm 0,05 \text{ \AA}$$

îlots:

$$D = 47,7 \pm 0,1 \text{ \AA}$$

$$R_0 = 11,65 \pm 0,05 \text{ \AA}$$

réflectivité:

$$\Delta e = 24 \pm 0,5 \text{ \AA}$$

10,8 Å

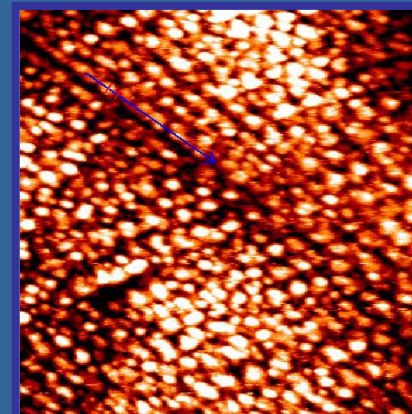
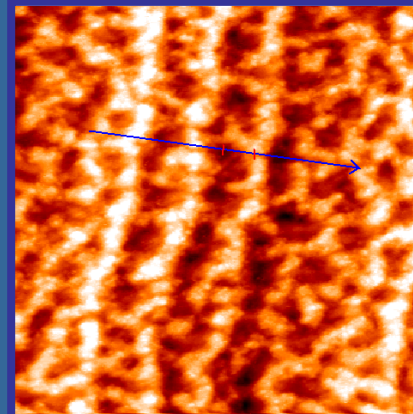
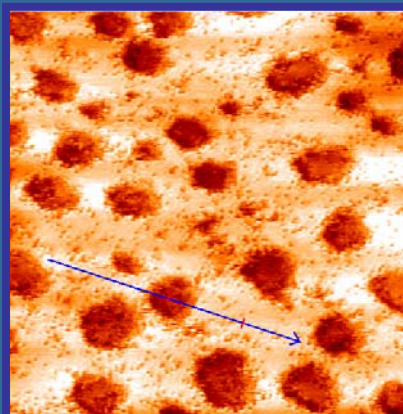
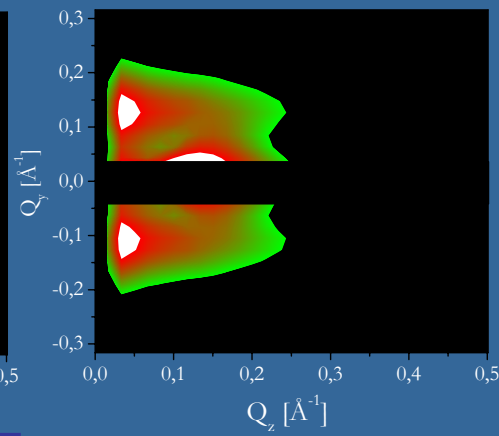
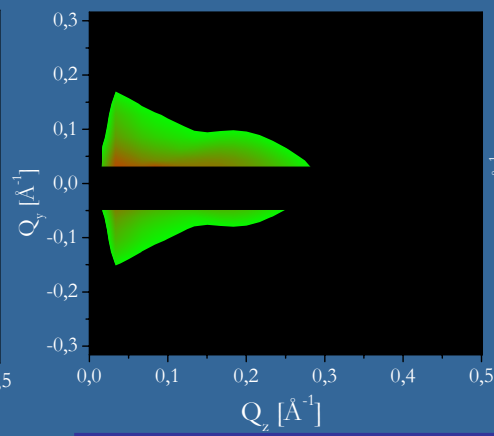
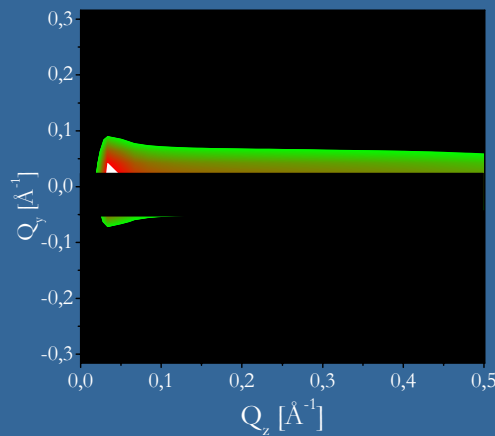
îlots:

$$D = 47,7 \pm 0,1 \text{ \AA}$$

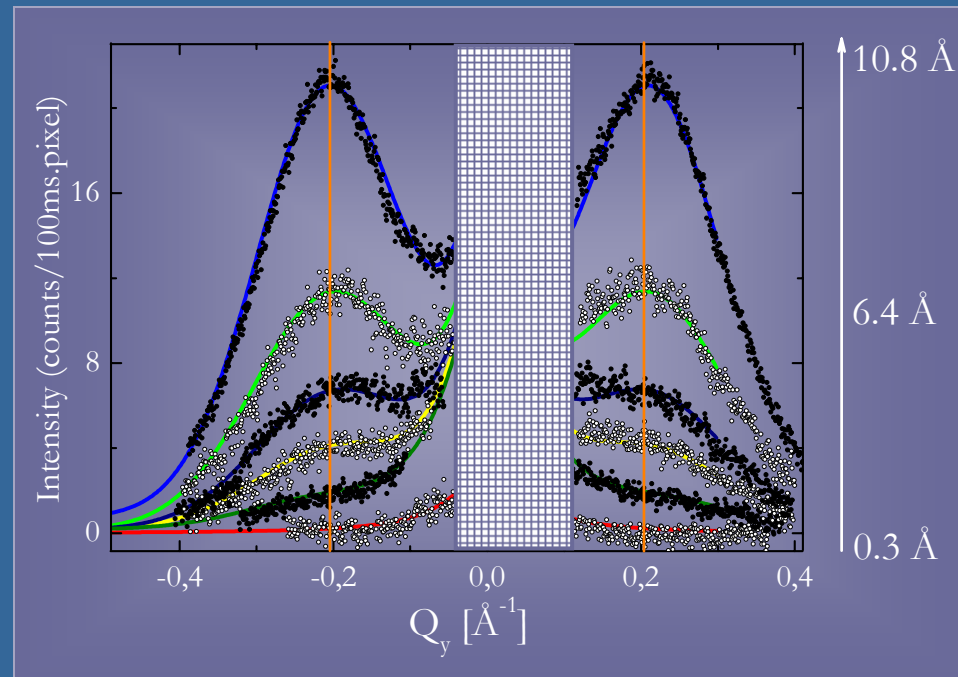
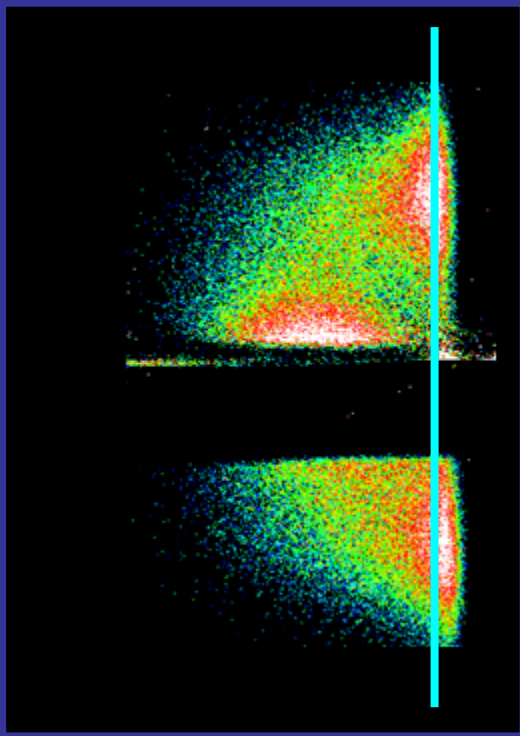
$$R_0 = 11,65 \pm 0,05 \text{ \AA}$$

réflectivité:

$$\Delta e = 32,5 \pm 0,5 \text{ \AA}$$



2. NiO à 300K – morphologie: espace réciproque (GISAXS)



D(épaisseur) = constante = $47,7 \text{ \AA}$
+ rayon constant des îlots
($11,65 \text{ \AA}$)
+ îlots disposés sur une maille
hexagonale



Auto-organisation

1. Motivation - but du travail

2. Couches ultraminces de NiO à 300K:

- stœchiométrie
- morphologie: espace direct et espace réciproque

- bicouches NiO / FeNi / Cu(111)

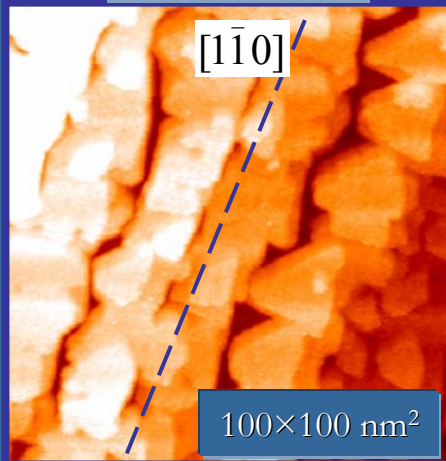
à 300K

3. Couches ultraminces de NiO = Ni + O₂ à 550K

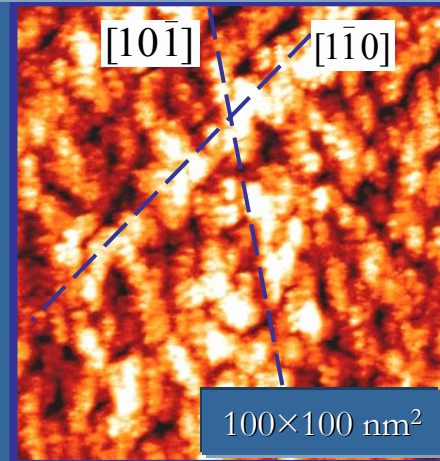
4. Conclusions et perspectives

2. NiO à 300K – bicouches NiO/FeNi/Cu(111) (STM)

FeNi(7,5 Å)



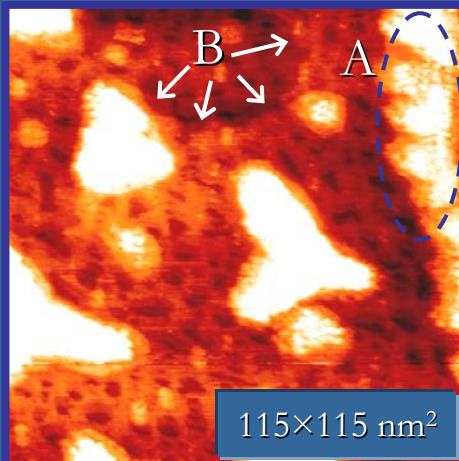
NiO(3 Å)/FeNi(7,5 Å)



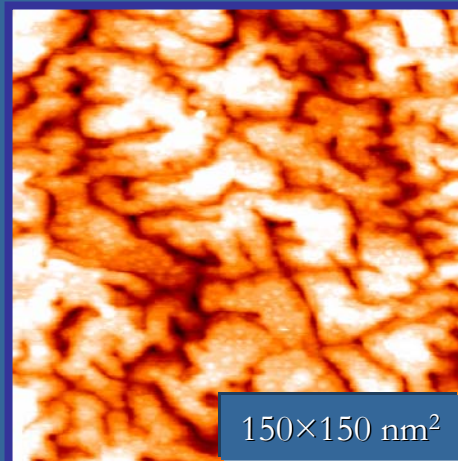
Cu(111) – vicinale 1,2° ⇒ marches régulières ⇒ anisotropie

- ☛ texturation du NiO suivant [10-1]
- ☛ taille îlots NiO = NiO/Cu GISAXS

NiO(1,5 Å)/FeNi(3 Å)



NiO(0,5 Å)/FeNi(20 Å)



Cu(111) – 0°

- ☛ texturation du NiO (A)
- ☛ taille îlots NiO = NiO/Cu GISAXS

Interface NiO/FeNi abrupte ≠ l'interface NiO/Cu(111)

1. Motivation - but du travail

2. Couches ultraminces de NiO à 300K:

- stœchiométrie
- morphologie: espace direct et espace réciproque
- bicouches NiO / FeNi / Cu(111) à 300K
- **conclusions**

3. Couches ultraminces de NiO = Ni + O₂ à 550K

4. Conclusions et perspectives

2. NiO à 300K – conclusions

NiO/Ni(en site)/Cu(111)

nucléation de trous

diffusion différentielle

effet **surfactant** (O) \Rightarrow échange direct Ni-Cu
 \Rightarrow \nearrow mobilité Cu

- ☛ couches NiO stœchiométriques $> 25 \text{ \AA}$
- ☛ pas d'ordre cristallin
- ☛ auto-organisation (due à la chimie du système)
- ☛ interface NiO/FeNi abrupte
- ☛ texturation NiO/FeNi

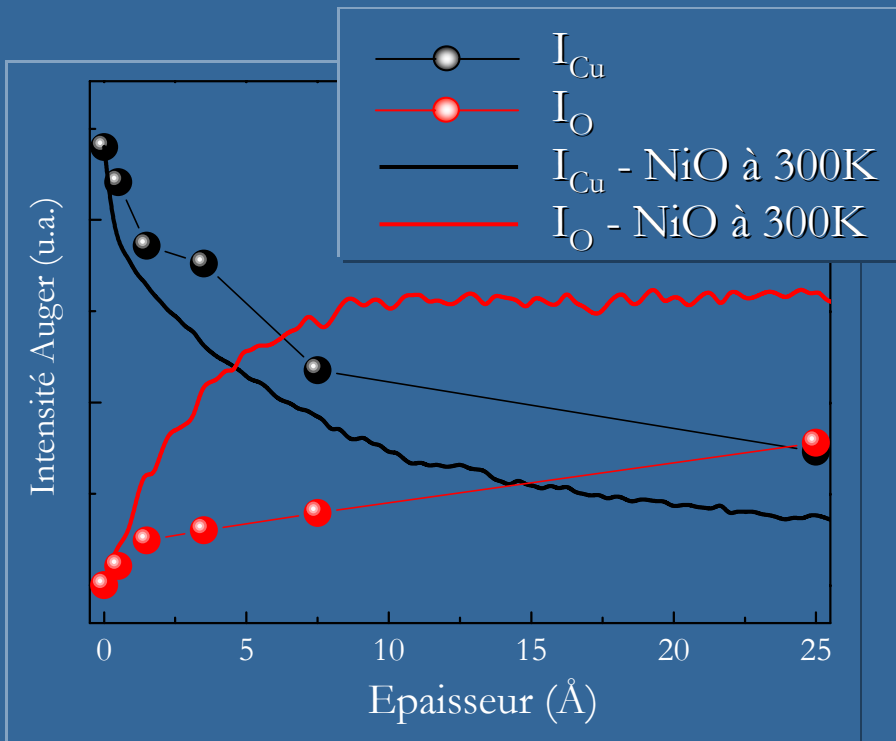
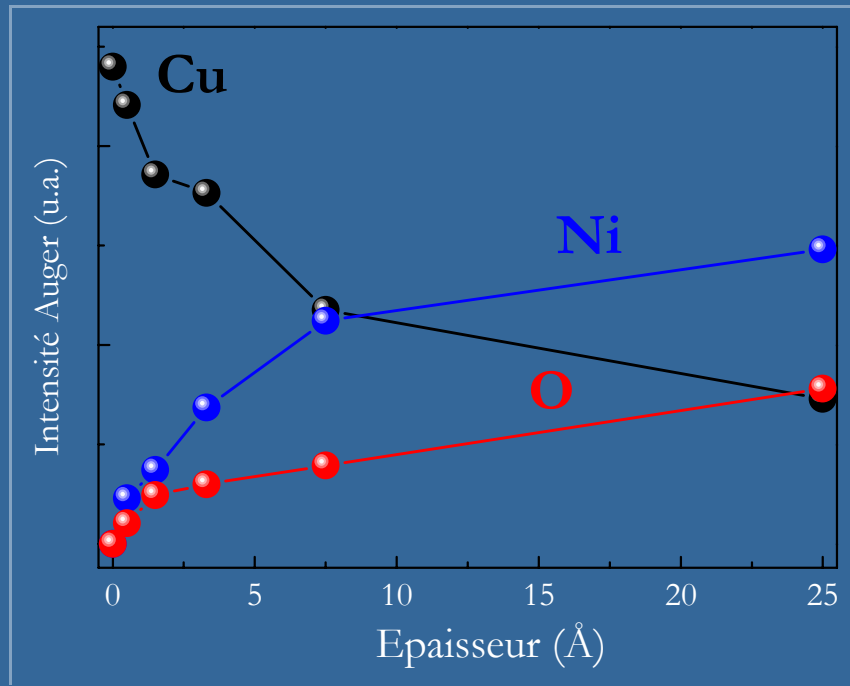
1. Motivation - but du travail

2. Couches ultraminces de NiO à 300K

3. $\text{NiO} = \text{Ni} + \text{O}_2$ à 550K:
- stœchiométrie

4. Conclusions et perspectives

3. NiO = Ni + O₂ à 550K – stœchiométrie (AES)



- forte divergence Ni – O
- oxydation peu efficace

Ni > O:

- ☞ Ni en surface
- ☞ îlots Ni métallique



1. Motivation - but du travail

2. Couches ultraminces de NiO à 300K

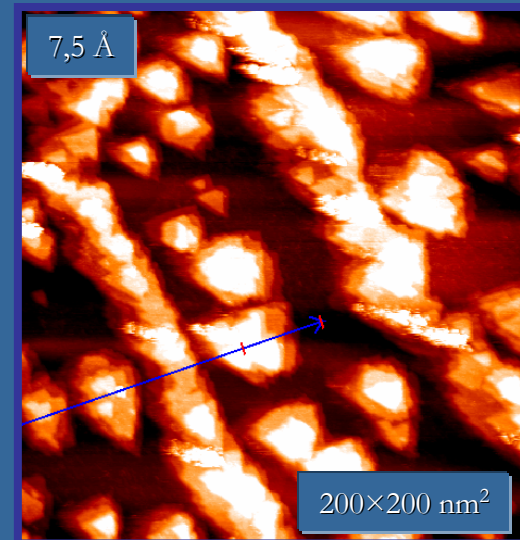
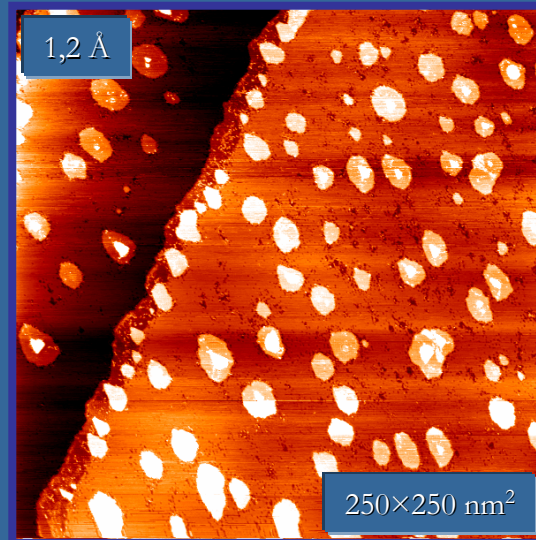
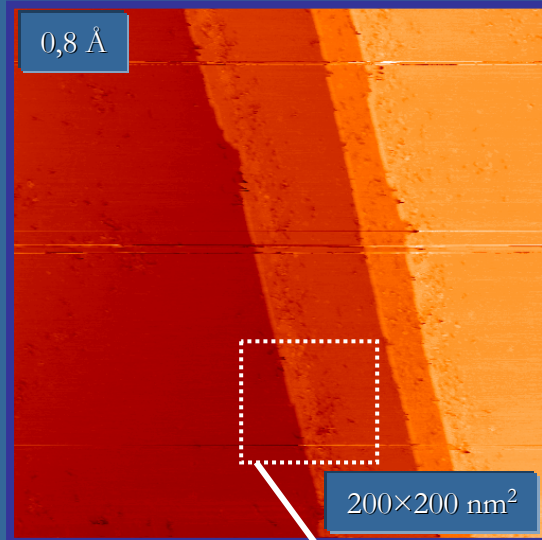
3. **NiO = Ni + O₂ à 550K:**

- stœchiométrie

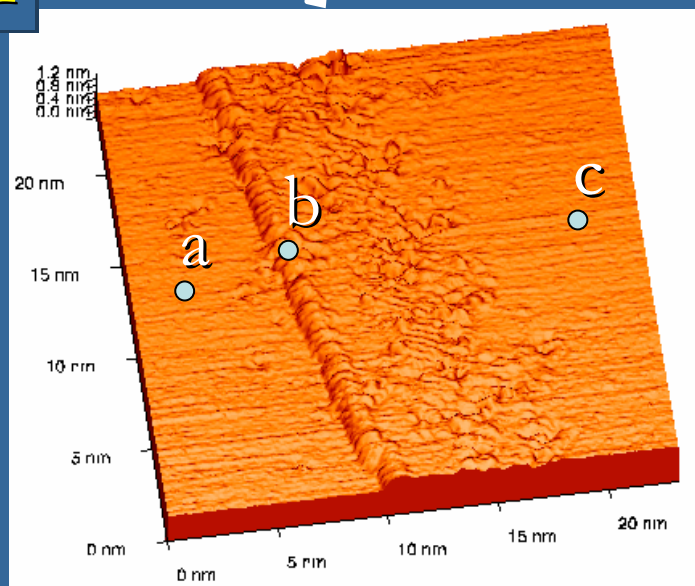
- croissance et morphologie

4. Conclusions et perspectives

3. NiO = Ni + O₂ à 550K – croissance et morphologie (STM)

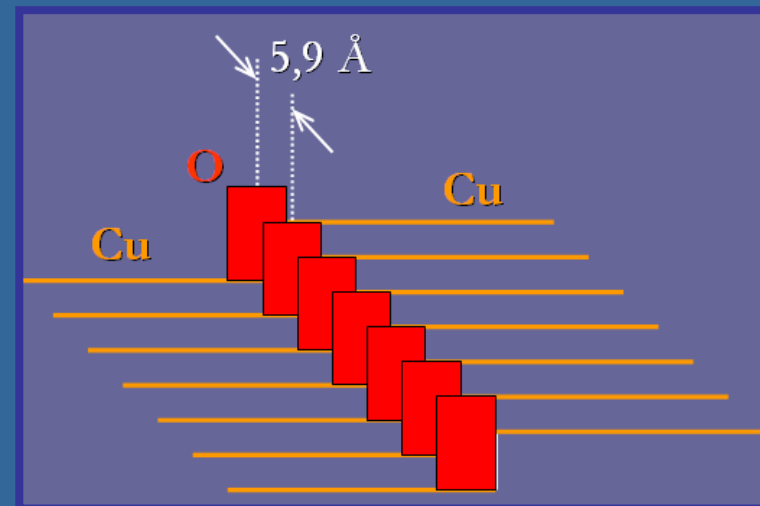


0,8 Å



$$a - c = 2 \pm 0,1 \text{ \AA}$$

$$b - c = 0,4 \pm 0,1 \text{ \AA}$$



1. Motivation - but du travail

2. Couches ultraminces de NiO à 300K

3. NiO = Ni + O₂ à 550K:

- stœchiométrie
- croissance et morphologie
- **structure de surface**

4. Conclusions et perspectives

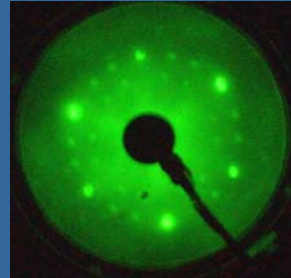
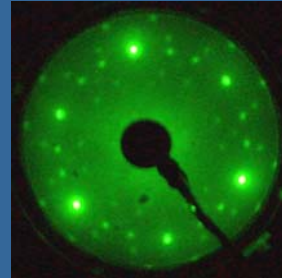
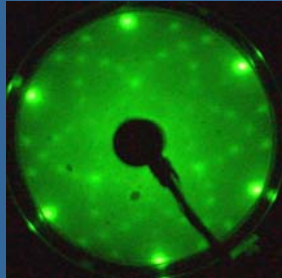
3. NiO = Ni + O₂ à 550K – structure de surface (LEED)

48±2 eV

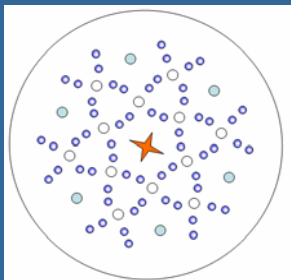
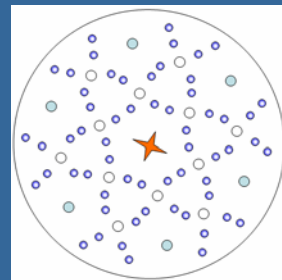
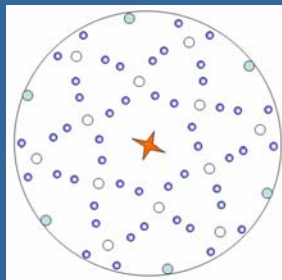
70±1 eV

95±2 eV

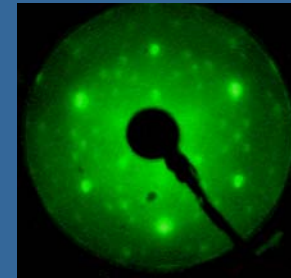
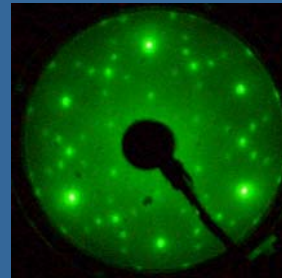
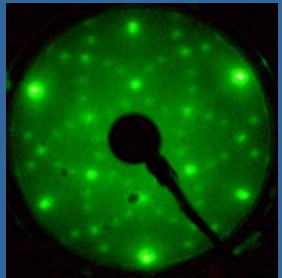
1,5 Å



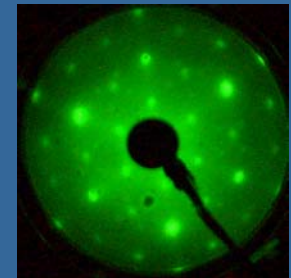
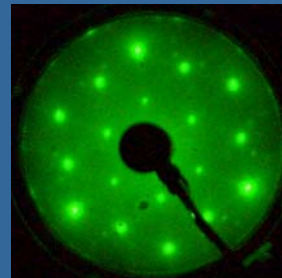
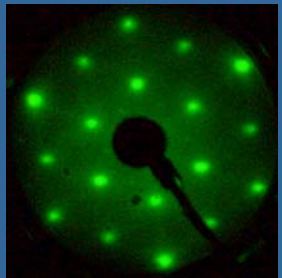
clichés
LEED
calculés



3,5 Å



7,5 Å



Meilleur accord:

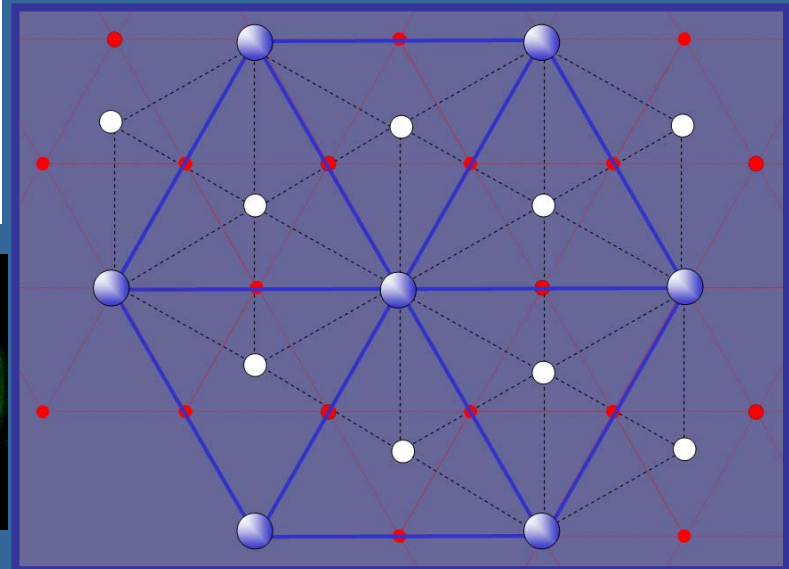
NiO($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°/Cu(111)

+

reconstruction p(1,3×1,3)

+

rotations $\pm 18,4^\circ$



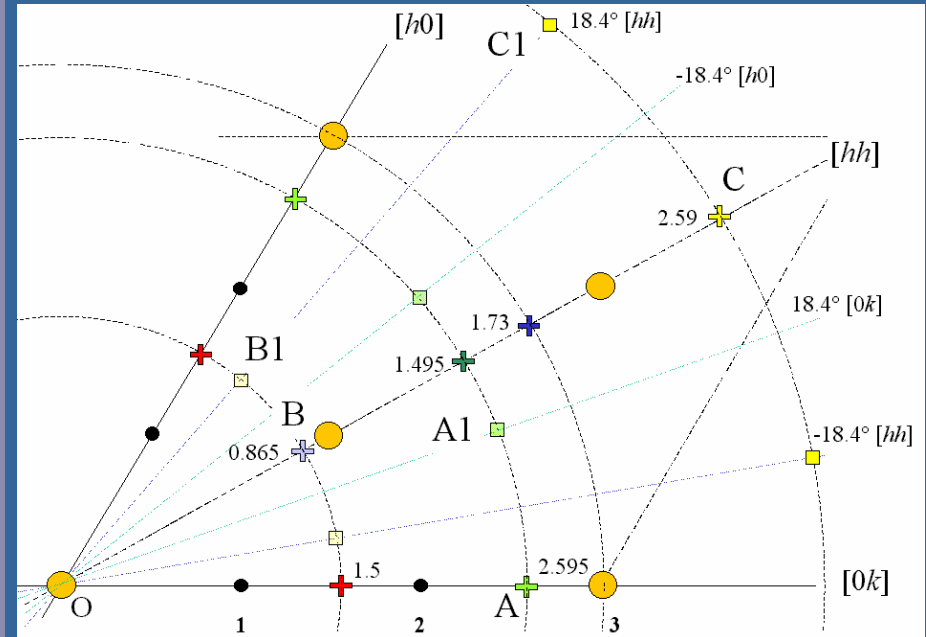
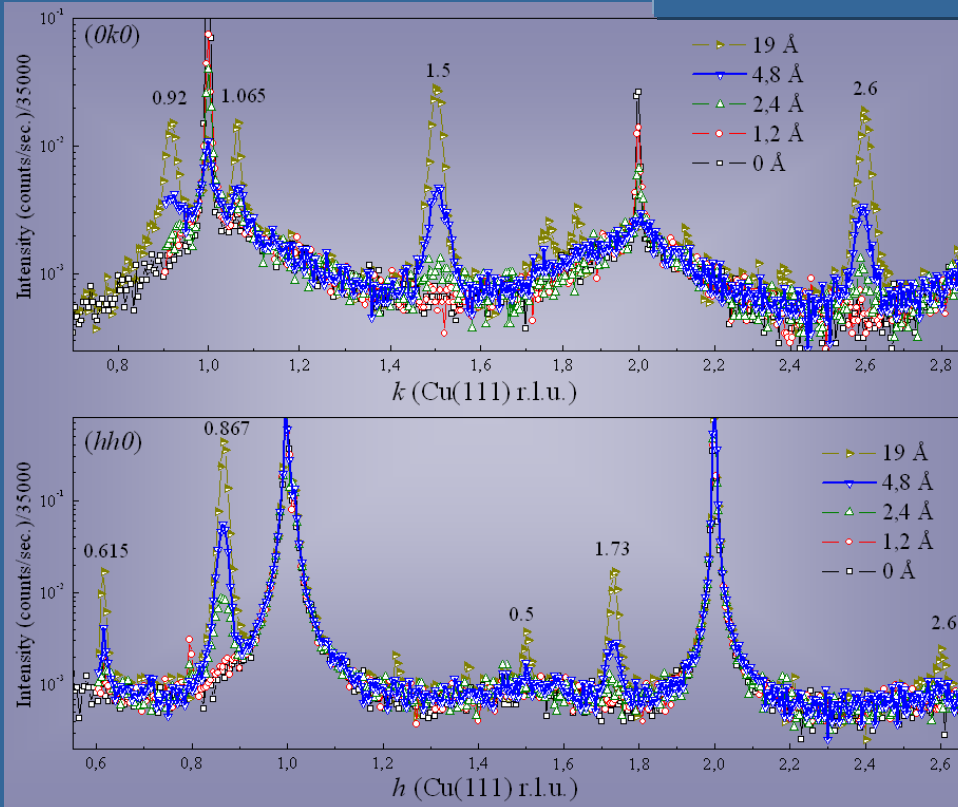
● → Cu(111) ⇒ 2,56 Å

○ → NiO(111)R30° ⇒ 2,95 Å

● → NiO($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30° ⇒ 5,12 Å

3. NiO = Ni + O₂ à 550K – structure de surface (GIXD)

Structure dans le plan



NiO(111) \Rightarrow NiO[10]||Cu[10]
 +
 rotations $\pm 30^\circ$ et $\pm 18,4^\circ$



**relaxation des contraintes
 par rotation
 de domaines**

1. Motivation - but du travail

2. Couches ultraminces de NiO à 300K

3. $\text{NiO} = \text{Ni} + \text{O}_2$ à 550K:

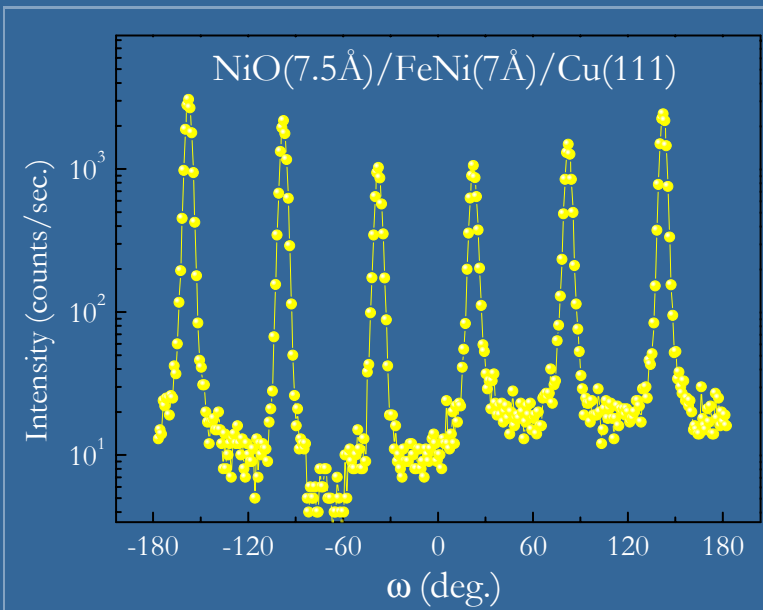
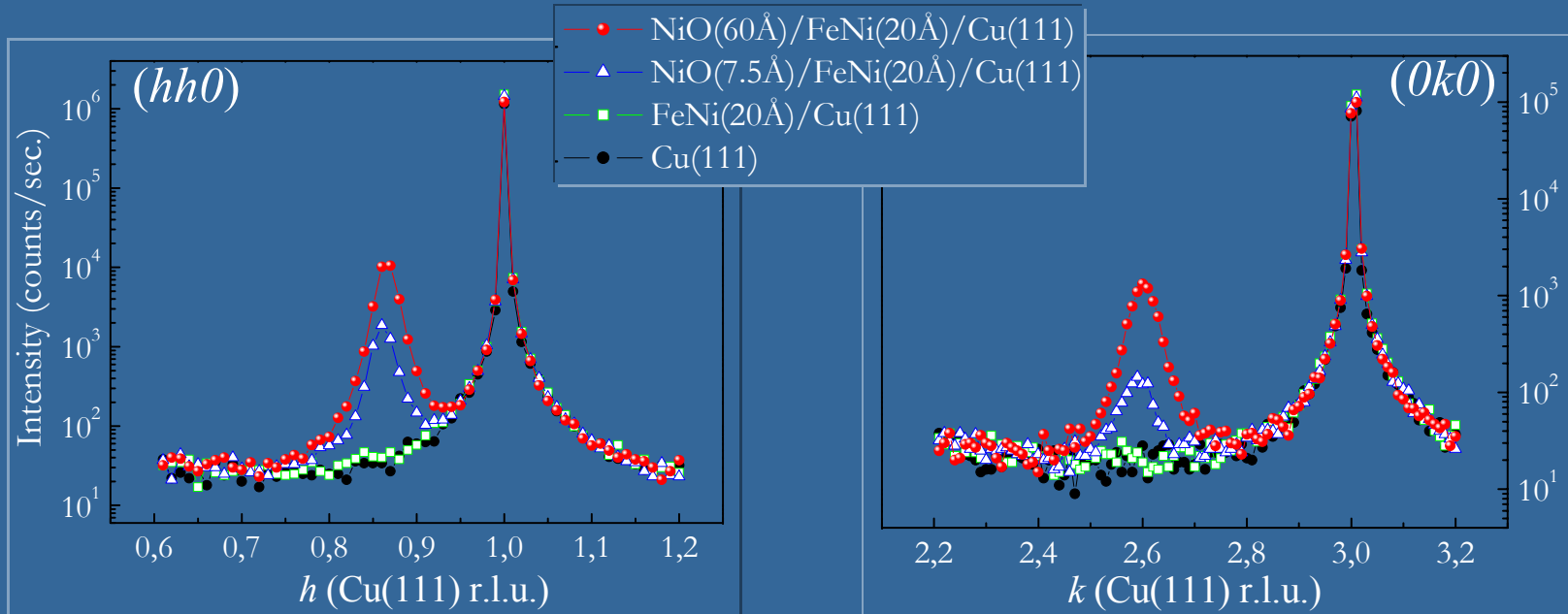
- stœchiométrie
- croissance et morphologie
- structure de surface

- bicouches NiO / FeNi / Cu(111)

à 450K

4. Conclusions et perspectives

3. NiO = Ni + O₂ à 550K – bicouches NiO/FeNi/Cu(111)



FeNi(111)/Cu(111) – **pseudomorphe**
 NiO[10] || FeNi[10] || Cu[10]
 +
 rotations $\pm 60^\circ$ (twins)

1. Motivation - but du travail

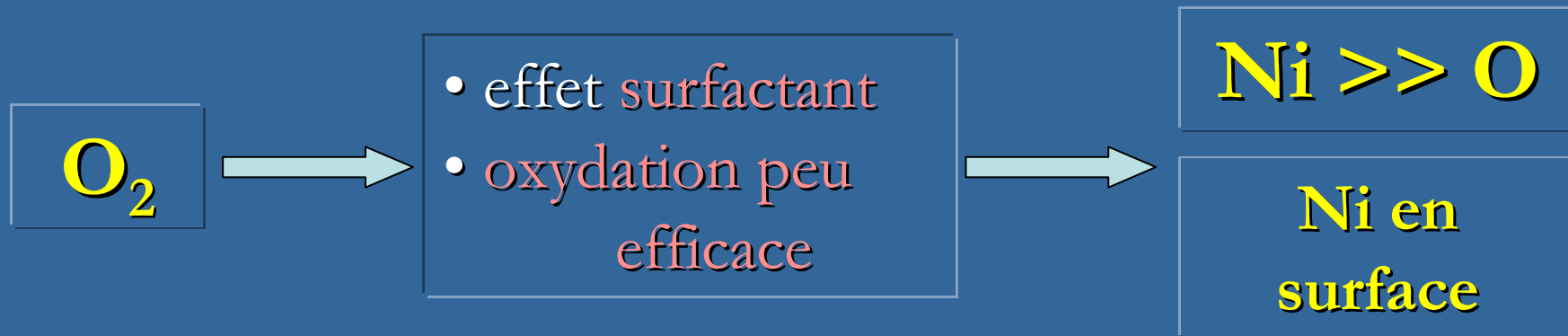
2. Couches ultraminces de NiO à 300K

3. NiO = Ni + O₂ à 550K:

- stœchiométrie
- croissance et morphologie
- structure de surface
- bicouches NiO / FeNi / Cu(111) à 450K
- **conclusions**

4. Conclusions et perspectives

3. NiO = Ni + O₂ à 550K – conclusions



mécanisme de nucléation/agrégation amas Ni-O



croissance 3D

LEED

GIXD

EPITAXIE

1. Motivation - but du travail

2. Couches ultraminces de NiO à 300K

3. Couches ultraminces de NiO = Ni + O₂ à 550K

4. Conclusions et perspectives

4. Conclusions et perspectives

NiO à 300K



NiO = Ni+O₂ à 550K

effet **surfactant** (O) \Rightarrow échange direct Ni-Cu

diffusion différentielle

NiO – désordonné

Ni – en site

Cu(111)



- oxydation peu efficace
- nucléation/agrégation amas

Ordre à échelle nanométrique:
auto-organisation

Ordre structural:
épitaxie NiO/Cu(111)

4. Conclusions et perspectives

NiO / FeNi / Cu(111)

NiO à 300K



- interface abrupte NiO/FeNi
- texturation NiO/FeNi

NiO = Ni+O₂ à 550K



- épitaxie NiO[10] || FeNi[10]

Perspectives:

- ☛ facteurs chimiques favorisant l'auto-organisation ⇒ généralisation
- ☛ études de couplage magnétique NiO/FeNi (NiO à 300K et 550K)