



THÈSE

Pour l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE POITIERS

Faculté des Sciences Fondamentales et Appliquées

École Doctorale : SIMME

Domaine de recherche : Milieux Denses, Matériaux et Composants

Présentée par

Dimitri CHAURAUD

Influence des contraintes sur la reconstruction de l'Au(111)

Directeurs de thèse : **Christophe COUPEAU** et **Julien DURINCK**

Soutenue le 13 Novembre 2019

JURY

Vincent REPAIN	Professeur des Universités, Univ. Paris Diderot	<i>Rapporteur</i>
Hervé BULOUP	Chargé de recherche, CNRS	<i>Rapporteur</i>
Laurence MASSON	Professeure des Universités, Univ. Aix Marseille	<i>Examinatrice</i>
Jonathan AMODEO	Chargé de recherche, CNRS	<i>Examineur</i>
Christophe COUPEAU	Professeur, Univ. de Poitiers	<i>Examineur</i>
Julien DURINCK	Maître de Conférences, Univ. de Poitiers	<i>Examineur</i>

Rermerciements

C'est avec un grand plaisir, et une certaine satisfaction je dois l'avouer, que je me sou mets à la traditionnelle page de remerciements.

Je tiens sincèrement à remercier en premier lieu mes directeurs de thèse Christophe Coupeau et Julien Durinck pour la qualité de leur encadrement et leur rigueur, ainsi que pour leur disponibilité et leur compétence tout au long de cette mission doctorale. La thèse, c'est aussi un travail d'équipe. C'est pourquoi je remercie chaleureusement Joël Bonneville, anciennement Professeur, et Jérôme Colin, Professeur, pour leur aide et leurs conseils, et enfin, Michel Drouet, Ingénieur de recherche et amateur éclairé de breuvages enivrants, dont l'âme de pure Breton m'a maintenu éveillé pendant ces longues nuits passées devant *Nanoplast*.

Je suis reconnaissant à Vincent Repain, Professeur, et Hervé Bulou, Chargé de Recherche, pour le soin qu'ils ont mis à rapporter mon travail, ainsi qu'à mes examinateurs Laurence Masson, Professeure, et Jonathan Amodéo, Chargé de recherche.

Je remercie Sylvain Dubois, l'actuel directeur du laboratoire de m'avoir accueilli. J'exprime ma gratitude à l'ensemble du personnel technique et administratif de l'institut Pprime, de l'Université de Poitiers et de l'école doctoral SIMME. Un grand merci également à l'ensemble des membres du laboratoire pour les conseils et l'aide qu'ils ont pu m'apporter au cours de mon parcours. La liste est longue. J'ai eu la chance de rencontrer et de côtoyer de nombreuses personnes que je ne citerai personne de peur

d'en oublier!

Je ne m'aventurerai pas dans une vaine tentative pour résumer 3 ans de quasi vie commune avec mes collègues de bureau. Merci à vous trois : Julien dit « la grenouille », Bertrand « 100 % pur bœuf » et à toi, Clarisse, ma seconde « femme » et partenaire de Belote!

Je remercie également ma famille qui m'a soutenu tout au long de mon (long?) parcours et qui, j'espère, comprend un peu mieux mon travail de thèse après avoir assisté à ma soutenance!

Ma dernière pensée est réservée à celle qui illumine ma vie depuis plus de deux ans. Lorraine, je veux te dire merci tout simplement!

Table des Matières

Introduction générale	1
I État de l'art	7
I.1 De son origine à sa structure	9
I.1.1 Contraintes de surface comme force motrice de la reconstruction	10
I.1.2 Structure et organisation de la reconstruction	11
I.1.2.1 Le motif élémentaire $22 \times \sqrt{3}$	11
I.1.2.2 Reconstruction en chevrons	14
I.1.2.3 Les autres configurations de la reconstruction	15
I.1.3 Réseau 2D de dislocations de surface	16
I.1.3.1 La reconstruction de l'Au(111) vue par la théorie des dislocations	16
I.1.3.2 Réseaux issus de la croissance	20
I.2 Paramètres influençant la reconstruction	21
I.2.1 Marches vicinales	22
I.2.2 Dislocations de croissance	24
I.2.3 Paramètres environnementaux	25
I.2.3.1 Température	25

Table des matières

I.2.3.2	Impuretés	26
I.2.3.3	Paramètres d'imagerie STM	28
I.3	Modélisations	30
I.3.1	Modèle de Frenkel-Kontorova	30
I.3.2	Calculs <i>ab initio</i>	32
I.3.3	Potentiels interatomiques et approximation des liaisons fortes	33
I.4	Résumé	37
II	Moyens d'études expérimentaux et numériques	39
II.1	Techniques expérimentales	41
II.1.1	Le banc d'essai <i>Nanoplast</i>	42
II.1.2	Préparations des pointes STM et de la surface	43
II.1.2.1	Préparation des pointes	43
II.1.2.2	Préparation de la surface	44
II.1.3	État de la surface	45
II.2	Simulations atomistiques	46
II.2.1	Calculs des positions atomiques	47
II.2.1.1	Statique moléculaire	47
II.2.1.2	Dynamique Moléculaire	48
II.2.2	Les potentiels semi-empiriques MEAM	52
II.2.2.1	Les potentiels semi-empiriques EAM	53
II.2.2.2	Les potentiels semi-empiriques MEAM	53
II.2.3	Modélisation de la reconstruction de l'Au(111)	54
II.2.3.1	Potentiel 2nn-MEAM ajusté	54
II.2.3.2	Reconstruction $22 \times \sqrt{3}$	54
II.2.3.3	Calculs des propriétés élémentaires	57
II.2.3.4	Analyse	61
III	Interaction entre marches de surface et reconstruction de l'Au(111)	63
III.1	Introduction	65
III.2	Influence des marches vicinales	67
III.2.1	Observations STM	67
III.2.2	Modélisation du phénomène à l'échelle atomique	70

III.2.2.1	Élaboration d'un monocristal d'Au(111)	70
III.2.2.2	Introduction de la reconstruction	71
III.2.2.3	Détermination des paramètres géométriques de la reconstruction	72
III.2.2.4	Résultats	73
III.2.3	Rôle des contraintes de surface	75
III.2.3.1	Calculs des contraintes de surface	75
III.2.3.2	Étude du champ de déformation induit par la marche	77
III.3	Influence des traces de glissement	78
III.3.1	Observations STM	78
III.3.1.1	Protocole	78
III.3.1.2	Résultats	79
III.3.2	Calculs atomistiques	86
III.3.2.1	Configuration du système	86
III.3.2.2	Influence d'une trace	86
III.3.2.3	Trace avec décrochements	92
III.3.2.4	Relation entre longueur des décrochements et longueur de la reconstruction	97
III.3.2.5	Évolution de l'énergie de surface	99
III.4	Conclusion	101
IV	Migration des chevrons sous contrainte-déformation	103
IV.1	Observations STM	105
IV.1.1	Évolution sous déformation	105
IV.1.2	Quantification de l'évolution	106
IV.1.3	Conclusion	108
IV.2	Simulations atomistiques	109
IV.2.1	Modélisation	109
IV.2.1.1	Configuration initiale	109
IV.2.1.2	Mise en œuvre d'une contrainte uniaxiale	110
IV.2.2	Influence de l'orientation de la contrainte	113
IV.2.2.1	$\theta = 45^\circ$	113
IV.2.2.2	$\theta = 60^\circ$	118

Table des matières

IV.2.2.3	$\theta = 90^\circ$	122
IV.2.2.4	Résumé des mécanismes	126
IV.2.3	Forces de montée et de glissement	127
IV.2.3.1	Rôle des dislocations AB et BA	128
IV.2.3.2	Forces sur les dislocations AC et CB	133
IV.2.3.3	Conclusion	133
IV.3	Confrontation à l'expérience	134
IV.4	Conclusion	138
Conclusion générale		139
sqqqqqqqqq		

Introduction générale

Il y a maintenant 60 ans, Richard Feynman (1918-1988) donnait une conférence lors de la réunion annuelle de l'*American Physical Society* avec le titre évocateur : *There's Plenty of Room at the Bottom : An invitation to Enter a New Field of Physics* [1]. Dans son discours visionnaire, Feynman suggéra qu'il était possible, en principe, de manipuler les atomes *the way we want*. Au début des années 1980, l'invention, puis le développement des microscopes à sondes locales (SPM) comme le microscope à effet tunnel (STM), a permis de concrétiser la vision de Feynman. Ces techniques rendent possible, non seulement l'observation, mais aussi la manipulation d'atomes, comme le montre le film *A Boy And His Atom*¹ réalisé par IBM². Dans ce cas, la pointe du STM représente l'outil ultime pour l'élaboration de structures atomiques de surface.

Avec les évolutions, autant scientifiques que techniques des SPM, la physique des surfaces (et interfaces) est devenue un domaine très prometteur pour l'élaboration de systèmes à l'échelle nanométrique ou atomique. En particulier, la nanostructuration de surface est, en ce sens, très encourageante. L'enjeu technologique est de pouvoir conférer de nouvelles propriétés spécifiques aux matériaux à partir de la modification de leur surface libre ou de créer des gabarits qui permettent de fonctionnaliser ultérieurement cette surface par dépôt de molécules, nanoparticules ou agrégats. C'est

1. <https://www.youtube.com/watch?v=oSCX78-8-q0>

2. Making-of : <https://www.youtube.com/watch?v=xA4QWwaweWA>

une voie essentielle pour de nombreuses applications potentielles, comme le stockage de l'information ou encore la nanoélectronique, avec comme défi la miniaturisation à l'extrême.

Dans ce contexte, la surface (111) de l'Au mérite une attention particulière de par sa reconstruction $22 \times \sqrt{3}$, aussi connue sous le nom de reconstruction en chevrons. La surface reconstruite de l'Au(111) est ainsi très utilisée comme motif pour l'auto-organisation de molécules ou d'agrégats métalliques. A ce titre, la première étude consacrant la reconstruction de l'Au(111) comme gabarit a été réalisée en 1991 par Chambliss *et al.* [2, 3]. En déposant du Ni sur la surface, ils ont remarqué la formation d'îlots qui se nucléaient à des endroits bien spécifiques de la reconstruction. Des observations similaires ont été réalisées dans le cas du Rh [4], Co [5–8], Gd [9], Pd [10], Fe [11–15], Mo [16], Ni [17, 18], Cu [19], Ti [20]. De façon générale, cette croissance préférentielle présente des caractéristiques communes, telles que la position des sites de nucléation ou encore l'arrangement régulier et ordonné des agrégats. La figure 1 illustre l'exemple du Pd déposé sur Au(111). Nous pouvons observer que les agrégats, les points brillants sur les images, se forment à des endroits bien spécifiques de la reconstruction (caractérisée par les lignes blanches en zig-zag) et s'alignent dans des directions privilégiées au cours du dépôt.

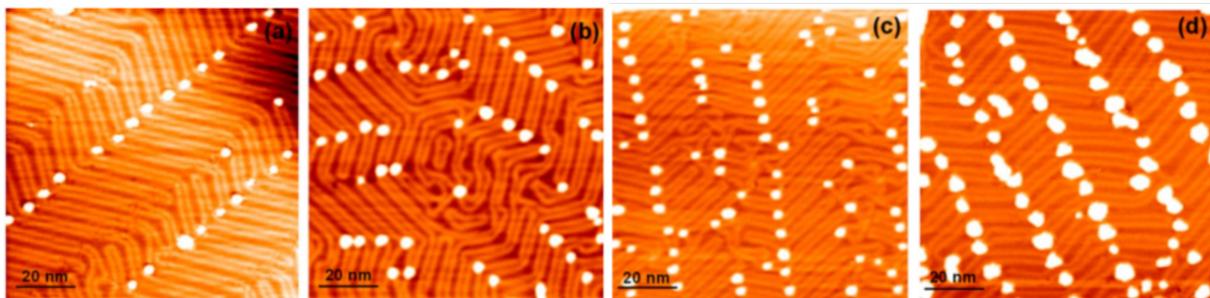


Figure. 1 – Images STM de déposition de Pd sur la surface (111) de l'Au à 300 K avec augmentation de couverture. (a) 0,0012 monocouche (MC), (b) 0,0026 MC, (c) 0,0035 MC et (d) 0,14 MC. Image issue de [10].

Plus récemment, les études menées sur la surface Au(111) ont concerné l'auto-assemblage de molécules. Il serait vain d'établir un état de l'art exhaustif sur le sujet tant la recherche dans ce domaine est en plein essor. En 2018, nous avons ainsi recensé plus d'une trentaine d'articles sur le sujet. L'auto-assemblage se définit comme

l'association spontanée de molécules, lesquelles vont former des réseaux 2D supra-moléculaires étendus. Le défi ultime est d'utiliser ce type de molécules pour créer des nanostructures moléculaires, voire des dispositifs moléculaires. A l'instar des agrégats métalliques, la distribution des molécules peut être, là aussi, dictée par la reconstruction de surface [21]. La figure 2 montre le cas de molécules (a) de BCTBPP [22] et (b)-(c) de NN (1-nitronaphtalène) [23] déposées sur Au(111). Les images STM permettent de dévoiler l'arrangement régulier des molécules et la façon dont elles s'organisent avec la reconstruction.

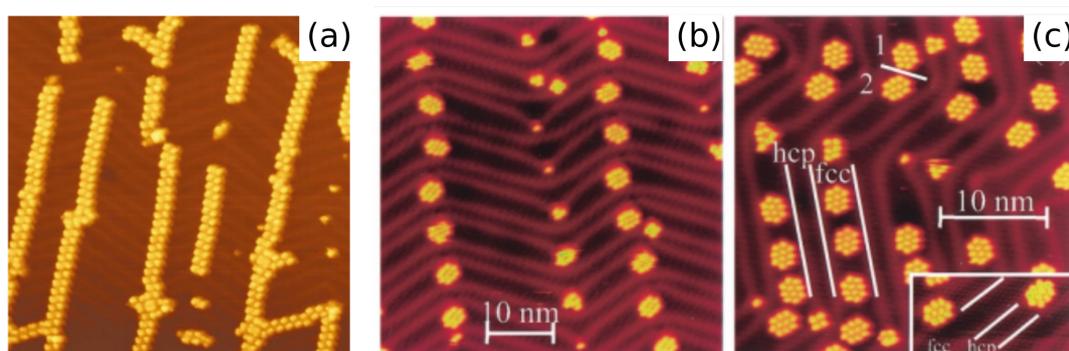


Figure. 2 – Images STM de molécules déposées sur la surface (111) de l’Au. (a) Image à 63 K ($70 \times 70 \text{ nm}^2$) de BCTBPP. Image issue de [22]. (b)-(c) Images à 50 K de 1-nitronaphtalène après dépôt (b) de 0,1 monocouche et (c) de 0,2 monocouche. Image issue de [23].

En 2005, Clair *et al.* [24] ont réalisé un assemblage métallo-organique nanostructuré en y déposant successivement des atomes de Fe (ou Co), puis des molécules d’acide terephthalique (TPA, acide 1,4-benzenedicarboxylique). Avec la présence des atomes de Fe (ou de Co), les molécules réagissent pour former des nanostructures métallo-organiques. En jouant sur la stoechiométrie du Fe ou des molécules, il est alors possible de contrôler la taille et la nature des îlots formés (Fig.3).

L’Au(111) a constitué le terrain de jeu de la *Nanocar Race*³. La *Nanocar Race* est une course organisée par le CEMES qui s’est disputée en 2017. Première course de ce genre organisée dans le monde, elle a regroupé 4 *nanocars* pendant 36 h au sein des locaux du CEMES sur le microscope LT-UHV 4 STM (STM 4 pointes fonctionnant à basse température sous ultra-vide) [25]. Les voitures dont il est question consistent en des molécules (Fig.4), spécialement conçues pour cette course et mesurant quelques na-

3. <http://nanocar-race.cnrs.fr/index.php>

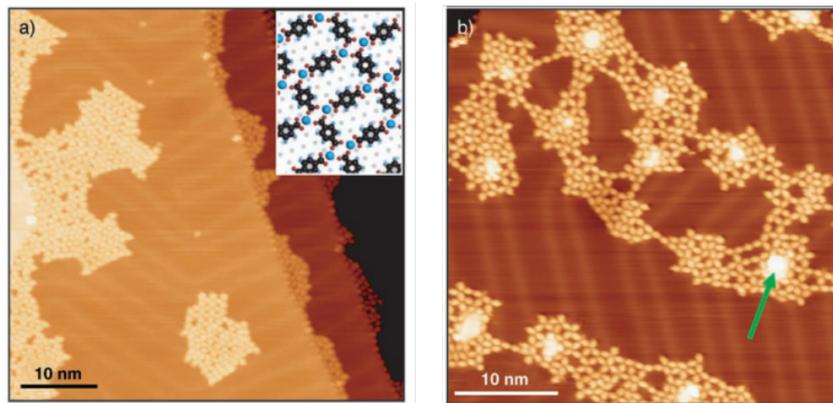


Figure. 3 – Images STM à 5 K de molécules TPA déposées sur Au(111) après dépôts de Fe. (a) La stoechiométrie Fe-TPA vaut 1. (b) La stoechiométrie Fe-TPA est supérieure à 1. La flèche en vert indique un îlot de Fe. Images issues de [24].

nomètres de long, propulsées par les électrons tunnel. Avec interdiction de pousser la NanoCar avec la pointe, l'équipe vainqueur a parcouru 133 nm en 6h. Devant le succès de cette épreuve inédite, une seconde Nanocars Race est prévue en 2021.

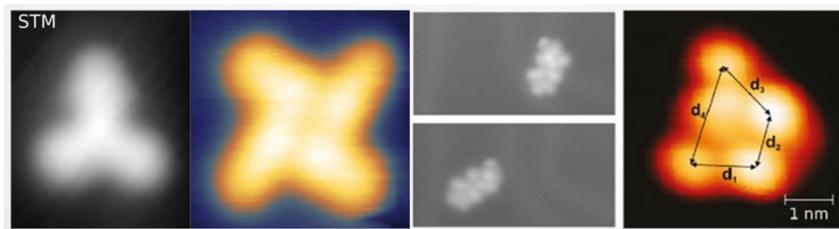


Figure. 4 – Images STM des NanoCars.

La reconstruction de l'Au(111) peut se décrire comme un réseau de dislocations localisées à proximité de la surface. L'ambition de cette thèse est de déterminer dans quelle mesure nous pouvons appliquer la théorie de l'élasticité à ce réseau de dislocations de surface. Plus concrètement, nous nous sommes demandé s'il était possible de piloter la reconstruction de l'Au(111) à l'échelle atomique en appliquant une contrainte, afin de créer de nouvelles voies de nanostructuration de surface par l'intermédiaire de processus mécaniques. L'objectif est ainsi de déterminer comment est influencée la reconstruction lorsqu'elle est soumise à des contraintes locales qui sont induites par son environnement (marches vicinales, traces de glissement), puis lorsqu'elle est soumise à une contrainte globale, générée par une déformation appliquée.

Ce manuscrit est organisé de la façon suivante. Le **chapitre I** dresse un état de l'art non exhaustif sur la reconstruction de surface (111) de l'Au et en développe les principales caractéristiques. Les travaux de la thèse se sont articulés autour d'une complémentarité expérimentale et numérique à l'échelle atomique. Nous avons mené des expériences à l'aide d'un banc d'essai unique, qui combine un microscope STM couplé à un dispositif de déformation en compression sous ultra-vide. Il permet de suivre *in-situ* à l'échelle atomique et à température variable l'évolution de la surface d'un échantillon déformé. En parallèle, nous avons effectué des calculs en dynamique moléculaire. Ces deux techniques sont l'objet du **chapitre II**. Le **chapitre III** se focalise sur l'interaction entre des marches (vicinales, traces de glissement) et la reconstruction de l'Au(111). Pour terminer, le **chapitre IV** se consacre à l'évolution de la structure en chevrons sous l'effet d'une contrainte globale uniaxiale.

Chapitre I

État de l'art

Sommaire

I.1	De son origine à sa structure	9
I.1.1	Contraintes de surface comme force motrice de la reconstruction	10
I.1.2	Structure et organisation de la reconstruction	11
I.1.2.1	Le motif élémentaire $22 \times \sqrt{3}$	11
I.1.2.2	Reconstruction en chevrons	14
I.1.2.3	Les autres configurations de la reconstruction	15
I.1.3	Réseau 2D de dislocations de surface	16
I.1.3.1	La reconstruction de l'Au(111) vue par la théorie des dislocations	16
I.1.3.2	Réseaux issus de la croissance	20
I.2	Paramètres influençant la reconstruction	21
I.2.1	Marches vicinales	22
I.2.2	Dislocations de croissance	24
I.2.3	Paramètres environnementaux	25
I.2.3.1	Température	25
I.2.3.2	Impuretés	26

Chapitre I. État de l'art

I.2.3.3	Paramètres d'imagerie STM	28
I.3	Modélisations	30
I.3.1	Modèle de Frenkel-Kontorova	30
I.3.2	Calculs <i>ab initio</i>	32
I.3.3	Potentiels interatomiques et approximation des liaisons fortes .	33
I.4	Résumé	37

Avec l'avènement des techniques d'ultra-vidé associées aux techniques de diffraction (électrons, X...) et de spectroscopie (Auger...), les surfaces propres de nombreux matériaux ont été étudiées et, pour certains cristaux, une reconstruction de surface a été mise en évidence. Ces structures sont au-delà d'une simple troncature de surface : il y a réarrangement des atomes de surface par rapport à ceux du massif. L'invention, puis le développement des techniques de microscopie champ proche, marqua l'essor de la science des surfaces : il est dès lors possible d'observer et de caractériser, à l'échelle atomique, les reconstructions qui y sont présentes. Ces reconstructions concernent non seulement les semi-conducteurs (l'exemple le plus marquant étant la reconstruction 7×7 du Si(111)) mais aussi de nombreux métaux tels que l'or [26], l'iridium [26], le tungstène [26], le molybdène [26] ou encore le platine [27].

Le cas de l'Au{111} est particulièrement intéressant dans la mesure où il est le seul métal cubique faces centrées (cfc) dont la surface dense (111) présente une reconstruction à température ambiante [28]. Cette reconstruction est connue sous plusieurs noms : reconstruction en "arête", en chevrons ou encore reconstruction $22 \times \sqrt{3}$ par les dimensions du motif élémentaire. La première partie de ce chapitre bibliographique est consacrée à la description et la caractérisation de la reconstruction de l'Au(111), ainsi qu'à ses origines. La seconde partie tente de dresser un bilan des études expérimentales réalisées sur cette surface reconstruite. Enfin, la dernière s'intéresse aux modélisations qui en ont été faites.

I.1 De son origine à sa structure

La reconstruction $22 \times \sqrt{3}$ a été étudiée à la fois par des techniques de diffraction et par des techniques de microscopie. Historiquement, les premières preuves expérimentales de la présence d'une reconstruction de surface pour l'Au(111) furent obtenues à partir du milieu des années 70 par LEED (*Low Energy Electron Diffraction* ou Diffraction d'électrons de basse énergie) [26,29,30], par RHEED (*Reflection High Energy Electron Diffraction* ou Diffraction d'électrons de haute énergie en incidence rasante) [31] et par HAS (pour *Helium Atoms Scattering* ou diffraction d'atomes d'hélium) [32]. Parallèlement, des études de microscopie électronique en transmission ont été réalisées sur cette surface dès la fin des années 70 et le début des années 80 [33–36]. Par la suite,

et avec le développement des techniques de microscopie champ proche (SPM) à partir du milieu des années 80, la reconstruction de l'Au(111) fut un sujet propice aux études STM (pour *Scanning Tunneling Microscopy* ou microscope à effet tunnel) [28, 37–39] et plus rarement AFM [40]. Avant de voir en détails la structure et l'organisation de la reconstruction, nous allons nous intéresser à son origine.

I.1.1 Contraintes de surface comme force motrice de la reconstruction

De manière générale pour les métaux, la création d'une surface génère une différence de coordination entre les atomes du massif et les atomes de la surface, ces derniers possédant une coordination plus faible que ceux du massif. Une des conséquences est que la répartition des charges électroniques près de la surface devient différente de celle du massif. Pour s'y opposer, les atomes présents en surface auront tendance à se contracter dans le plan de surface afin d'augmenter la densité de charge [41]. Il en résulte des contraintes de surface, le plus souvent en tension (contraintes positives)¹. Les surfaces des métaux purs vont relaxer les contraintes soit en modifiant les distances séparant les plans proches de la surface, soit par réarrangements atomiques à la surface. Dans ce dernier cas, deux phénomènes peuvent survenir : les atomes de surface peuvent se contracter et/ou la densité atomique de la surface peut être modifiée par rapport à celle du massif ; nous parlerons alors de reconstruction de surface.

Des calculs utilisant la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) [41, 43] ont montré la présence de contraintes de surface en tension dans les cas des surfaces (111) de Al, Ir, Cu, Pt et Au. Pour chaque cas, les calculs ont indiqué que la surface préférerait se contracter dans le plan de surface. Il a été suggéré que la tendance de certaines surfaces à augmenter la densité d'atomes de surface serait la force motrice des reconstructions [44–46], ce qui est le cas de la reconstruction de l'Au(111), Pt(111) et des reconstructions 1×5 observées sur nombres de surfaces (100) de cfc [26, 47]. Il est à noter que, parmi les surfaces (111) des métaux de transition, seules celles de l'Au(111) et du Pt(111) (à haute température [27] ou en présence d'une phase gazeuse de Pt [48]) se reconstruisent.

1. Il est à noter que certains matériaux peuvent présenter des contraintes de surface négatives ; c'est le cas par exemple du Ni [42].

Plusieurs tentatives ont été faites pour prévoir si une surface est reconstruite ou non. A titre d'exemple, nous citerons Cammarata [49] qui a proposé un modèle thermodynamique basé sur les effets des contraintes de surface, avec un succès mitigé : s'il prédit bien que les surfaces (100) du Ni, Ag et Cu ne se reconstruisent pas, il échoue pour celle du Pt(111). Un paramètre spécifique, proportionnel à la différence entre la contrainte de surface et l'énergie libre de surface, a été introduit comme indicateur de la force motrice de la surface à reconstruire [50]. Ce paramètre prévoit la reconstruction de surface de l'Au(111) et du Pt(111), mais ne permet pas de prédire, par exemple, la reconstruction de surface de l'Ir(100). Il est possible d'examiner plus en détails les origines des contraintes de surface à partir de l'état électronique de la surface. En ce sens, il a été récemment montré le rôle de l'hybridation *sp-d* dans les phénomènes de reconstruction de surface pour les derniers éléments des métaux de transition [51, 52].

Si de façon générale, il apparaît que la reconstruction de surface permet de relaxer ces contraintes et donc de minimiser l'énergie de la surface, il a cependant été observé que la relaxation des contraintes de surface n'est pas toujours la force motrice des reconstructions et que, *a contrario*, la reconstruction pouvait augmenter les contraintes de surface. C'est par exemple le cas de la reconstruction de l'Au(100) [53] et des reconstructions des surfaces (110) des métaux de transition [54]. Pour ces matériaux, la question de savoir quelle est la force motrice des reconstructions n'est toujours pas résolue [55].

En résumé, dans le cas de l'Au(111), il a été montré expérimentalement la présence d'une reconstruction de surface [28], prédite par la théorie [49, 50], et que la relaxation des contraintes de surface de tension en est la force motrice [53].

I.1.2 Structure et organisation de la reconstruction

I.1.2.1 Le motif élémentaire $22 \times \sqrt{3}$

L'Au(111) est un matériau d'empilement cubique faces centrées (cfc). La figure I.1(a) est un schéma en vue de dessus d'une surface (111) idéale, c'est-à-dire non reconstruite. Chaque plan (111) est représenté par une couleur différente. Les atomes rouges représentent les atomes de la surface, tandis que les atomes bleus et les atomes gris correspondent respectivement à la deuxième et troisième couche du massif. Dans la figure I.1(a), l'empilement considéré est celui d'un cfc. Les expériences de diffraction puis de

microscopie citées précédemment ont mis en évidence une reconstruction $22 \times \sqrt{3}$. Plus précisément, en surface le long des directions denses $\langle 110 \rangle$, ce sont 23 atomes de surface qui s'agencent sur 22 sites atomiques du massif. Cela revient à ajouter, dans la direction $\langle 110 \rangle$, une rangée $\langle 112 \rangle$ toutes les 22 rangées. Le schéma de la figure I.1(b) montre l'insertion d'une rangée $[\bar{1}\bar{1}2]$, colorée en vert. Après relaxation, l'ajout de cette rangée a pour conséquence la formation alternée de zones où les atomes de surface occupent des sites cfc ou des sites hc (hexagonale compact), comme le montre le schéma de la figure I.1(c). Ces deux types d'empilement sont séparés par des zones de transition où les atomes sont hors-site. Dans la direction orthogonale $[\bar{1}\bar{1}2]$, la configuration atomique de surface est en accord avec le massif.

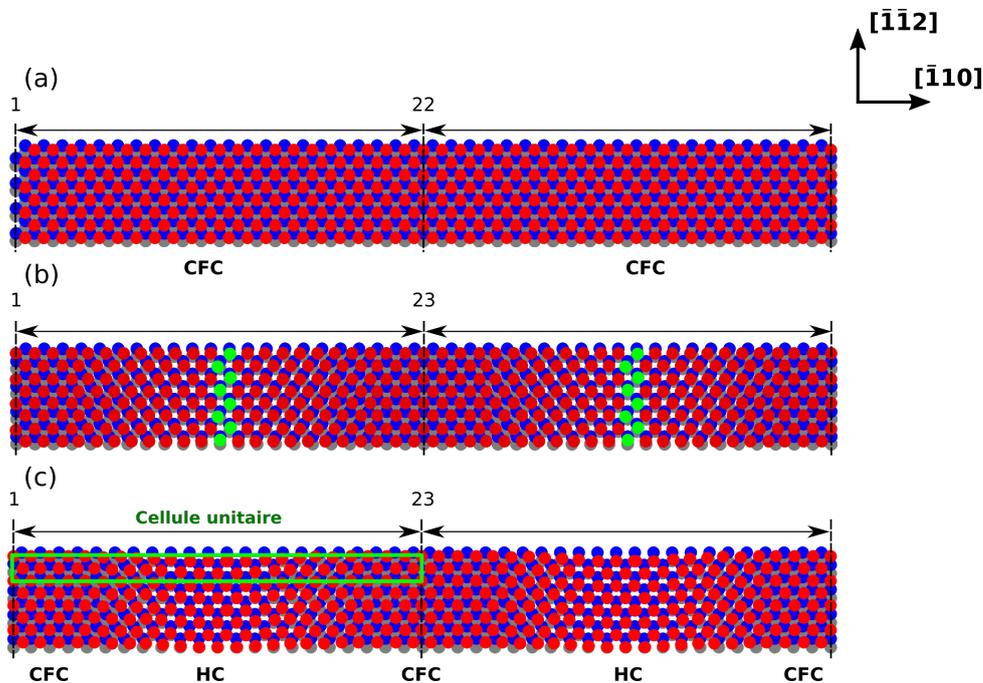


Figure. I.1 – Modèle atomique de la surface de l'Au(111) : vue de dessus de la surface (a) sans reconstruction, (b) avec ajout d'une rangée supplémentaire $[\bar{1}\bar{1}2]$, et (c) reconstruite $22 \times \sqrt{3}$. En rouge sont représentés les atomes de surface. En bleu et en gris, les atomes de la deuxième et troisième couche du massif respectivement. Le rectangle vert représente le motif élémentaire de la reconstruction.

Ainsi, le motif élémentaire de la reconstruction appliqué au schéma de la figure I.1 s'écrit [28] :

$$\begin{pmatrix} \vec{x} \\ \vec{y} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 22 & 0 \\ -1 & 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{a} \\ \vec{b} \end{pmatrix} \quad (\text{I.1})$$

avec (\vec{x}, \vec{y}) base de la surface reconstruite correspondant aux directions $[\bar{1}10]$ et orthogonale $[\bar{1}\bar{1}2]$ respectivement, et (\vec{a}, \vec{b}) base de la surface non reconstruite d'un réseau cfc correspondant aux directions $[\bar{1}10]$ et $[\bar{1}01]$ respectivement.

La structure élémentaire de la reconstruction est un rectangle de longueur théorique $\lambda = 22 \times \frac{\sqrt{2}}{2}a = 6,3 \text{ nm}$ le long de la direction $[\bar{1}10]$ et de largeur théorique $\sqrt{3} \times \frac{\sqrt{2}}{2}a = 4,9 \text{ nm}$ selon $[\bar{1}\bar{1}2]$, avec $a = 0,407 \text{ nm}$ paramètre de maille de l'Au. Nous appellerons par la suite λ la longueur du motif élémentaire de la reconstruction selon une direction dense $\langle 110 \rangle$. Plus communément, le motif élémentaire est nommé $22 \times \sqrt{3}$ et il est représenté par le rectangle vert sur la figure I.1(c). La seconde couche et les couches qui suivent sont, quant à elles, non reconstruites.

De plus, les observations STM ont montré que les atomes hors-site (ni empilé cfc, ni hc) sont aussi plus élevés d'environ 20 pm par rapport aux atomes situés dans les sites cfc et hc [28, 38–40]. Les atomes surélevés sont identifiables sur les images STM par un changement de contraste de la surface, comme le montre la figure I.2 : les atomes hors site sont identifiables par les lignes blanches, caractéristiques de la reconstruction. Les régions de transition entre les zones cfc et hc sont connues sous le nom de lignes de discommensuration [56], murs soliton [57] ou encore dislocations partielles de surface [58]². C'est ce dernier terme que nous utiliserons dans la suite. Dans la littérature [28], la notion de domaine de la reconstruction qualifie la répétition périodique du motif élémentaire le long d'une même direction dense $\langle 110 \rangle$. Sur la figure I.2, un seul domaine de la reconstruction est présent.

La présence des 23 atomes de surface sur 22 atomes du massif traduit une contraction uniaxiale de la couche de surface d'environ 4,5 % suivant les directions $\langle 110 \rangle$. Cette contraction de la distance atomique n'est pas confinée au zone de transition entre les sites cfc et hc. En effet, il a été montré que la distance moyenne entre premiers voisins oscillait d'environ 0,1 Å autour d'une valeur constante correspondant à une couche contractée uniformément (2,75 Å) [28]. Plus récemment, une valeur moyenne de $2,8 \text{ Å} \pm 0,25$ a été mesurée [9]. Les dimensions mesurées expérimentalement du

2. Nous reviendrons sur ces deux derniers termes dans la suite

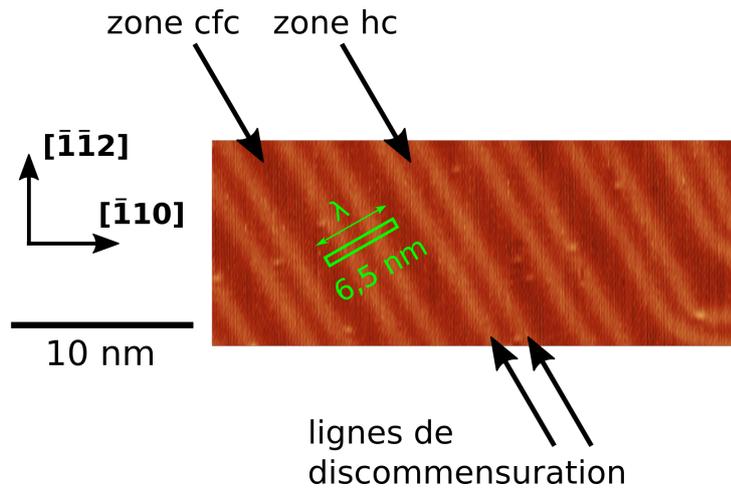


Figure. I.2 – Image STM caractéristique de la reconstruction. Le rectangle vert, de longueur λ , schématise le motif élémentaire $22 \times \sqrt{3}$ ($V = 1 \text{ V}$ et $I = 0,7 \text{ nA}$).

motif élémentaire ($22 \times \sqrt{3}$) varient autour de $\lambda = 64 \text{ \AA} \pm 0,1$ et $4,75 \text{ \AA} \pm 0,05$ selon les directions $\langle 110 \rangle$ et $\langle 112 \rangle$ respectivement, proche des valeurs théoriques calculées précédemment. Il est à noter que les régions cfc sont plus larges que les zones hc avec un ratio hc/cfc mesuré de 0,7 [39].

I.1.2.2 Reconstruction en chevrons

Pour les matériaux cfc, tels que l' Au(111), les surfaces $\{111\}$ contiennent trois directions denses $\langle 110 \rangle$. Trois domaines de la reconstruction peuvent donc s'y former. Nous pouvons alors observer, à la surface, une autre structure remarquable lorsque deux domaines d'orientations différentes se rencontrent. Ce motif est appelé chevron et est visible sur la figure I.3(a). Les motifs élémentaires de deux domaines sont rappelés par un rectangle coloré en vert. Nous pouvons observer que les dislocations partielles de surface forment des lignes en zig-zag qui se courbent à $\pm 120^\circ$ au niveau des coudes des chevrons. La figure I.3(b) est un zoom sur ces coudes. La répétition périodique de deux domaines crée la structure en chevrons, comme le montre la figure I.3(a). La longueur d'un chevron, $2L$, et celle d'un domaine, l_d , varie d'une étude à l'autre. Nous avons notamment trouvé quelques valeurs expérimentales dans la littérature : la longueur d'un domaine l_d varie de 150 à 250 Å [5, 9, 28, 59] et pour $2L$, nous avons trouvé des valeurs plus variables allant de 280 Å [28], 360 Å [59], 250 Å et 300 Å [5] et 460 Å [9].

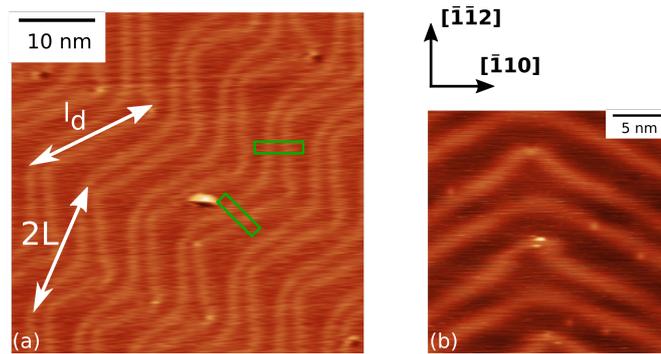


Figure. I.3 – Images STM caractéristiques de la reconstruction. (a) Motif en chevrons. Les rectangles verts schématisent le motif élémentaire $22 \times \sqrt{3}$. (b) Zoom sur les chevrons ($V = 1 \text{ V}$ et $I = 0,7 \text{ nA}$).

Il est à noter que la reconstruction peut être ordonnée sur des distances de plusieurs centaines de nanomètres, comme le montre la figure I.4(a). En effet, sur de grandes distances, un arrangement régulier de chevrons de même orientation est régulièrement observé, ce qui lui vaut d'être caractérisé de reconstruction ordonnée à longue distance (*long range reconstruction* [28]).

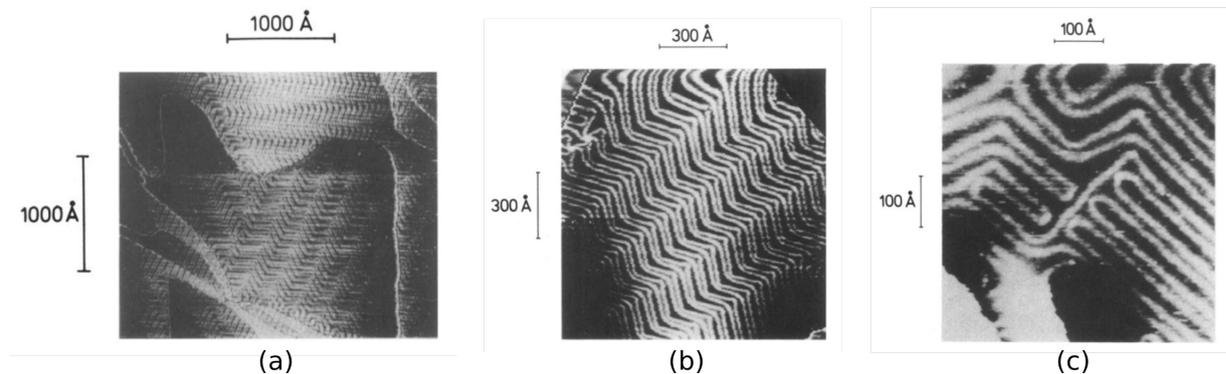


Figure. I.4 – Images STM caractéristiques de la reconstruction (a) à grande échelle, (b) zoom sur une terrasse et (c) zoom sur la reconstruction. Images issues de [28]).

I.1.2.3 Les autres configurations de la reconstruction

Il existe d'autres particularités structurales concernant la reconstruction. Parce que les trois domaines peuvent coexister sur une seule et même terrasse, la reconstruction en chevrons ne correspond pas toujours à un arrangement régulier en zig-zag. C'est

notamment le cas sur de petites terrasses. La transition entre les domaines, ou lorsque les trois domaines se rencontrent, peut mener à des structures différentes et des motifs plus compliqués. C'est par exemple le cas sur la figure I.4(b) (en haut à gauche) où nous pouvons voir la rencontre des trois domaines en un seul point. De plus, nous pouvons observer sur la figure I.4(c) un motif en forme de U qui résulte de la connexion entre deux dislocations partielles voisines parallèles. Il est intéressant de noter que le motif en U correspond à la terminaison d'une zone d'empilement cfc ou d'empilement hc à leur endroit. Sur l'image (c) de la figure I.4, les deux types de motif en forme de U sont observés. Puisque la zone hc est plus petite que la zone cfc, nous pouvons déduire la zone d'empilement présente à l'intérieur du motif en U. A gauche de l'image, les U se ferment sur la zone hc, tandis qu'à droite, les U se ferment sur la zone cfc. La transition entre les deux types de U est dans ce cas caractérisée par la présence d'une dislocation partielle de surface. Cette dernière a la particularité de ne pas être alignée selon une direction habituelle $\langle 112 \rangle$, mais plutôt selon une direction $\langle 110 \rangle$. La présence du motif en forme de U est couramment observée au niveau des transitions de domaines et à proximité de bords de marche.

I.1.3 Réseau 2D de dislocations de surface

I.1.3.1 La reconstruction de l'Au(111) vue par la théorie des dislocations

Dans le cadre d'une approche par les dislocations, l'ajout d'une rangée atomique toutes les 22 rangées à la surface revient à insérer une dislocation parfaite de vecteur de Burgers $\frac{a}{2}\langle 110 \rangle$ alignée dans la direction $\langle 112 \rangle$. Or, dans un cfc, la théorie des dislocations nous indique qu'une dislocation parfaite peut se dissocier spontanément en deux dislocations partielles de Shockley, de vecteur de Burgers $\frac{a}{6}\langle 112 \rangle$ [60, 61]. Plus concrètement, et en reprenant notre schéma de la figure I.1(b), la rangée supplémentaire $[\bar{1}\bar{1}2]$ est l'équivalent d'une dislocation coin de Burgers $\frac{a}{2}[1\bar{1}0]$ qui va se dissocier en deux dislocations partielles de Shockley, de Burgers $\vec{b}_1 = \frac{a}{6}[2\bar{1}\bar{1}]$ et $\vec{b}_2 = \frac{a}{6}[1\bar{2}1]$, comme l'illustre la figure I.5. Une dislocation doit être aussi caractérisée par sa ligne $\vec{\xi}$. Dans notre schéma de la figure I.5, les lignes des dislocations partielles sont ainsi alignées le long de la direction $[\bar{1}\bar{1}2]$.

Ainsi, nous comprenons mieux le passage d'un empilement cfc à un empilement hc, puis de nouveau cfc, dans le motif élémentaire de la reconstruction. La dissociation

implique deux dislocations partielles, l'une est liée à la transition cfc/hc, tandis que l'autre est liée à la transition hc/cfc (Fig.I.5).

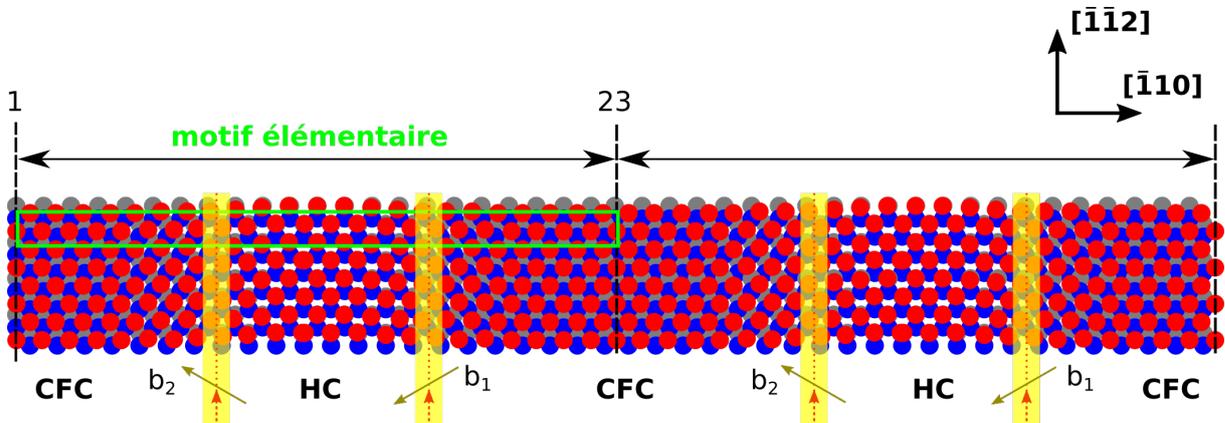


Figure. I.5 – Modèle atomique de la reconstruction de surface de l'Au(111) en vue de dessus. Les flèches indiquent les vecteurs de Burgers b_1 et b_2 des dislocations partielles de Shockley, tandis que les traits en pointillé représentent leurs lignes. Leurs directions sont indiquées par les flèches rouges. Les zones surlignées en jaune correspondent aux zones où les atomes sont hors-site.

Nous devons introduire ici une remarque importante. Les cœurs des dislocations partielles sont localisés entre la couche de surface et celle juste en dessous. C'est pourquoi le qualificatif de dislocations partielles de (sub)surface est souvent utilisé. Il convient également de noter que la largeur du défaut d'empilement hc de la reconstruction vaut approximativement 2,7 nm [28]. A titre de comparaison, dans le massif, la largeur du défaut d'empilement d'une dislocation coin est égale à [60] : $r_e = \frac{\mu b^2}{16\pi\gamma} \approx 1,88 \text{ nm}$, avec μ_{Au} le module de cisaillement de l'Au et $\gamma = 24,3 \text{ mJ/m}^2$ [62] l'énergie par unité de surface du défaut d'empilement. Ajoutons aussi que, même si seule la couche de surface est reconstruite, des observations effectuées en microscopie en transmission semblent montrer que les champs de contraintes de ces dislocations s'étendent dans le massif [63], et donc que la couche de surface reconstruite entraîne une déformation élastique qui se prolonge dans le massif.

Nous avons vu que la symétrie triple de la surface de l'Au(111) mène à la formation du motif en chevrons. En se basant sur une description utilisant les dislocations de subsurface, la reconstruction en chevrons peut se comprendre comme illustrée sur la figure I.6. Sur cette figure, nous avons fixé la direction des lignes de dislocations (flèches

vertes). Les paires de lignes en gras représentent les dislocations partielles de Shockley, tandis que les flèches noires et les lettres gréco-romaines représentent les vecteurs de Burgers en accord avec le tétraèdre de Thompson. Les dislocations partielles sont de caractère mixte avec un angle de 60° entre leur vecteur de Burgers et leur ligne. Ces dislocations accommodent le désaccord entre la couche de surface et le massif, et sont séparées par un défaut d'empilement.

Le schéma de la figure I.6 permet de voir comment les dislocations partielles des différents domaines se recombinent pour former le motif en chevrons. Nous pouvons distinguer qu'il existe deux types de transition entre les zones cfc et les zones hc. La première contient des dislocations à chaque coude, tandis que la seconde est libre de toutes dislocations parfaites. L'absence de dislocations se comprend du fait que les dislocations partielles qui se recombinent sont les mêmes. Par contre, les recombinaisons qui ont lieu au niveau des coudes donnent naissance à une dislocation parfaite, de caractère coin, qui perce la surface, nommée dislocation perçante par la suite [58]. La ligne de ces dislocations va de l'interface à la surface et possède *a priori* une longueur d'une seule distance atomique. De plus, ces dislocations n'ont pas le même signe suivant le coude où elles se trouvent. La première à partir de la gauche possède un vec-

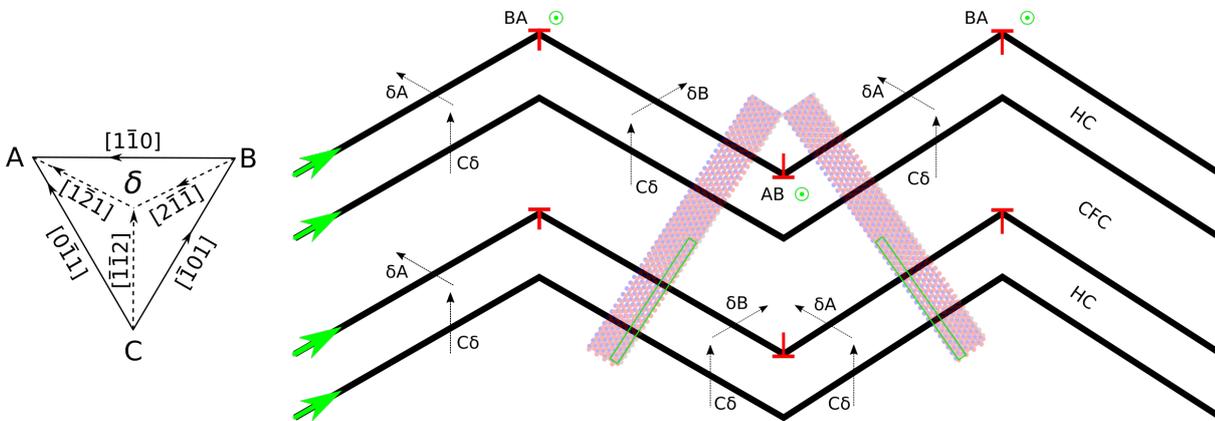


Figure. I.6 – Schéma de la reconstruction de la surface de l'au(111). Les flèches vertes et les flèches en pointillé indiquent respectivement la direction de ligne et le vecteur de Burgers des dislocations partielles, en accord avec le tétraèdre de Thompson. Le symbole \perp rouge la position des dislocations perçant la surface, tandis que le cercle vert indique la direction de la ligne des dislocations parfaites perçant la surface. Le motif élémentaire $22 \times \sqrt{3}$, symbolisé par le rectangle vert, a été superposé au schéma.

teur de Burgers $\vec{B}\delta + \delta\vec{A} = \vec{B}A$, tandis que la seconde possède un vecteur de Burgers $\vec{A}\delta + \delta\vec{B} = \vec{A}B$. De fait, le demi-plan supplémentaire n'est pas aligné dans la même direction (voir le symbole \perp rouge de la Fig.I.6). La configuration décrite ici est non invariant par rotation à 180° . Il est à noter d'une part que, le champ élastique de ces dislocations de surface est probablement différent de celui généré par une dislocation coin parfaite présent dans le massif et d'autre part, puisque ces dislocations possèdent *a priori* une ligne de longueur atomique, nous parlerons alors de ligne de glissement (et non de plan de glissement habituellement utilisé). La figure I.7 est une image STM, en résolution atomique, de la structure des chevrons réalisée par Corso *et al.* [9]. Elle met en évidence l'alternance de ces deux types de dislocations au niveau des coudes des chevrons. La présence d'atomes de coordinence plus faible à ces endroits explique pourquoi la reconstruction de l'Au(111) présente des sites privilégiés de nucléation lors du dépôt d'agrégats métalliques.

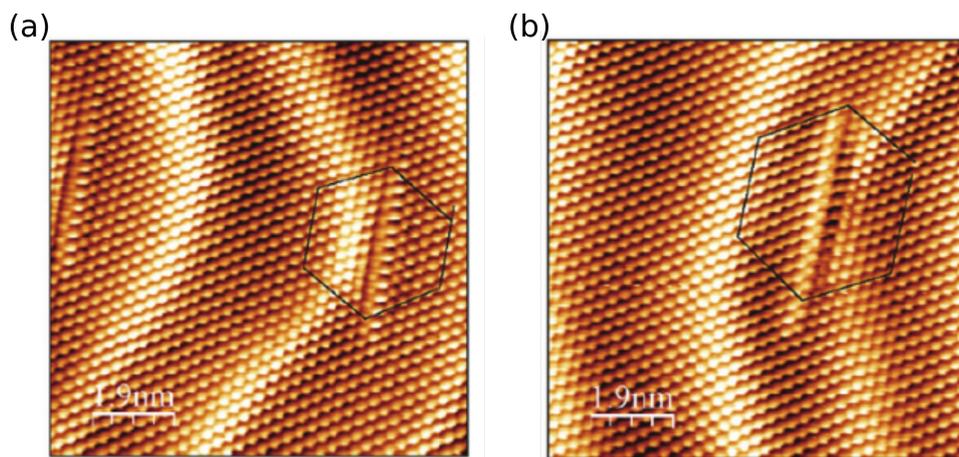


Figure. I.7 – Images STM de la structure atomique de la reconstruction de l'Au(111) : (a) dislocation BA et (b) dislocation AB. Le circuit de Burgers est tracé. Les images sont issues de [9].

Nous avons aussi vu que, lorsque les trois domaines sont présents sur une même terrasse, il peut se former de nouvelles structures, tels que les motifs en forme de U. Ces derniers sont aussi parfois présents à proximité d'un bord de marche. La paire de dislocations partielles du motif en U se referment soit sur une zone cfc, soit sur une zone hc. La structure est illustrée dans le cadre de la théorie des dislocations en figure I.8. Nous pouvons y remarquer que le sommet du U est aussi terminé par une

dislocation coin perçante. Pour la suite, il est important de noter que c'est en terme de dislocations (dislocations partielles de surface (de Shockley) et dislocations coins perçantes) que nous nous référerons pour décrire la reconstruction.

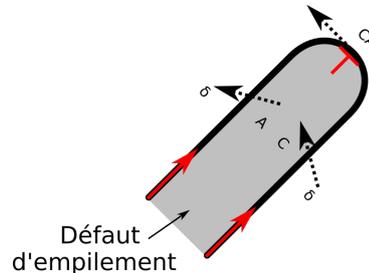


Figure. I.8 – Schéma de la structure de dislocations dans le cas d'un motif en U. Les flèches noires indiquent les vecteurs de Burgers, tandis que les rouges représentent les directions de lignes.

I.1.3.2 Réseaux issus de la croissance

Les surfaces denses des matériaux cfc, tels que le Pt(111) [27, 48, 58] et l'Au(111), présentent une surface reconstruite qui peut être décrite par un réseau de dislocations. De tels réseaux de dislocations existent aussi dans le cas de films minces métalliques déposés sur substrats. La présence d'un désaccord paramétrique entre les deux matériaux provoque de fortes contraintes au niveau du film qui peut mener à la formation d'un réseau de dislocations. Nous pourrions citer le cas du potassium sur graphite [64] ou encore de l'argent sur potassium [65]. Des motifs ordonnés de dislocations ont aussi été observés dans le cas de films minces d'Ag et d'Au déposés sur Ru(0001) [66].

Une des premières observations STM d'un réseau de dislocations a été réalisée par Pötschke *et al.* [67]. Il s'agissait d'un film mince de Cu déposé sur du Ru(0001). Il a notamment été observé une structure qui présente des ressemblances importantes avec la reconstruction de l'Au(111) et qui s'explique avec une description similaire. Nous pourrions citer entre autre l'alternance de zones hc/cfc séparées par des dislocations partielles de Shockley, ainsi que la présence d'un motif en chevrons. Les principales différences se situent dans les orientations cristallographiques et les dimensions du motif élémentaire. De plus amples investigations de cette surface [68, 69] ont montré que les

dislocations perçantes présentes à la terminaison du motif en U étaient mobiles au cours du temps, comme l'illustre la figure I.9. Le point noir immobile en bas à droite de chaque image sert de référence pour pouvoir évaluer le déplacement. Il a été mis en évidence un lien entre la mobilité des dislocations perçantes et la présence d'adatoms à la surface, lesquelles jouent le rôle de source pour le déplacement. Pour terminer, une dernière étude sur ce système a permis de mettre en évidence l'évolution du réseau de dislocations en fonction du nombre de couches du film de Cu [70].

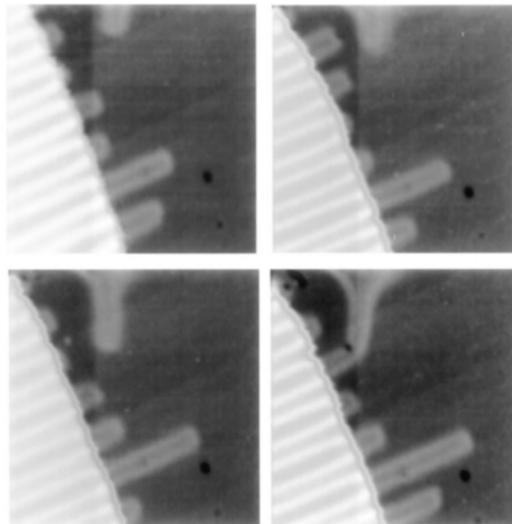


Figure. I.9 – Images STM $27\text{ nm} \times 27\text{ nm}$ d'un film mince de Cu déposé sur Ru(0001). Les images ont été acquises à 30 s d'intervalle commençant par l'image en haut à gauche et dans le sens horaire. Images issues de [68].

De manière générale, il ressort de ces études (i) qu'il existe une grande variété de structure de réseaux de dislocations, (ii) que la structure de ces réseaux est largement déterminée par la cristallographie du film et du substrat, et (iii) que la relaxation des contraintes en est la force motrice.

I.2 Paramètres influençant la reconstruction

La reconstruction de surface de l'Au(111) a fait l'objet de nombreuses études dans les années 90. Le STM est l'outil idéal pour l'observer et l'étudier, que ce soit sous ultra-vide [28, 37–40] ou encore en milieu liquide [71, 72]. Même s'il a été par exemple

montré que la présence d'une reconstruction de surface a une influence sur la structure électronique de la surface [73–76], nous nous focaliserons plutôt dans cette partie sur les paramètres influençant la reconstruction (marches de surface, température...)

I.2.1 Marches vicinales

Nous devrions utiliser la notation $\text{Au}\{111\}$ car il existe quatre plans possibles $\{111\}$ pour la reconstruction, dont le plan (111). La littérature utilise plus volontiers la notation $\text{Au}(111)$ sur laquelle nous nous accorderons. Les surfaces $\{111\}$ ne sont pas toujours des surfaces planes à proprement parler. Elles peuvent être composées de tout un système de marches dites vicinales. Une surface vicinale est une surface pour laquelle l'orientation est très proche de celle d'un plan de bas indices et qui consiste en des terrasses séparées par une succession plus ou moins régulière de marches. Les surfaces vicinales forment alors un angle θ avec une surface de bas indice, caractéristique de la désorientation macroscopique de cette surface (Fig.I.10).

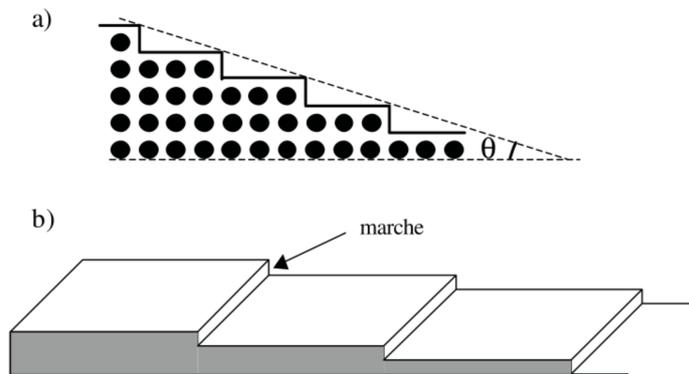


Figure. I.10 – Schéma d'une surface vicinale constituée de terrasses, les parties planes, séparée par des marches. (a) vue de profil et (b) vue en perspective. Schéma issue de [77].

Généralement, l'énergie d'une surface vicinale, γ , dépend de l'angle θ et s'écrit [78] :

$$\gamma(\theta) = \gamma_0 + \beta_1 \cdot p(\theta) + \beta_3 \cdot p^3(\theta) \quad (\text{I.2})$$

avec p , densité de marches; γ_0 , l'énergie libre de surface du plan de référence ((111) dans notre cas); β_1 , l'énergie de marche et β_3 , l'interaction marche-marche.

Cependant, il peut arriver que les terrasses séparant deux marches vicinales soient reconstruites. Dans ce cas, il apparaît que l'énergie des surfaces vicinales est modifiée par la présence de reconstructions de surface. Ceci a pour conséquence l'apparition de surfaces vicinales dites "magiques" [79]. Ce sont des terrasses qui contiennent à peu près un nombre entier de motifs élémentaire de reconstruction. Par exemple, il a été observé, sur l'Au(111), la présence de marches ordonnées $\langle \bar{1}\bar{1}2 \rangle$ dont les largeurs correspondent exactement à la longueur de la reconstruction λ [37]. Des observations similaires ont été mises en évidence dans le cas des surfaces vicinales de l'Au(100) [80] et du Si [81].

Enfin, pour une surface (111) d'un cfc, nous pouvons trouver deux types de marches orientées dans la direction $\langle 110 \rangle$, comme l'illustre le modèle de sphères dures de la figure I.11 : celles présentant une facette $\{111\}$ et celles présentant une facette $\{100\}$. Des études [28, 82–84] ont mis en évidence que, suivant la nature de la facette, la reconstruction ne présente pas les mêmes caractéristiques en bords de marche. Il a été montré que les dislocations partielles sont continues d'une terrasse à l'autre lorsqu'elles rencontrent une facette $\{111\}$, tandis que, lorsqu'elles rencontrent une facette $\{100\}$, elles ne sont plus continues et forment le motif en U décrit précédemment.

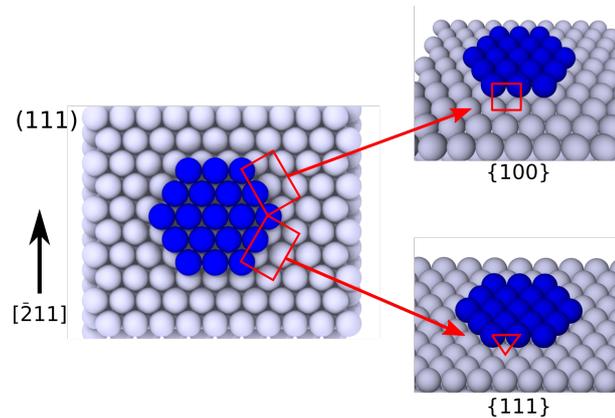


Figure. I.11 – Schéma vue de dessus d'une surface (111). Deux types de marches peuvent être présentes : l'une présentant une facette $\{100\}$ et l'autre $\{111\}$.

I.2.2 Dislocations de croissance

Des études se sont intéressées à l'influence sur la reconstruction des dislocations qui émergent en surface. Ce type de défaut est couramment observé sur les surfaces (111) de matériaux cfc métalliques et est généralement généré lors de la croissance du film mince ou du cristal. Typiquement, la densité surfacique de dislocations d'un cristal métallique est de l'ordre de $10^4 - 10^6 \text{ mm}^{-2}$ [61]. Dans certains cas, les dislocations sont la source de contraintes à la surface et peuvent donc influencer la reconstruction.

La présence de telles dislocations et les perturbations qu'elles exercent sur la reconstruction ont été mises en évidence par Oka *et al.* [85] et Engbaek *et al.* [86]. La figure I.12(a)-(b) montre l'empreinte caractéristique d'une dislocation vis émergeant à la surface d'un monocristal d'Au(111) [86].

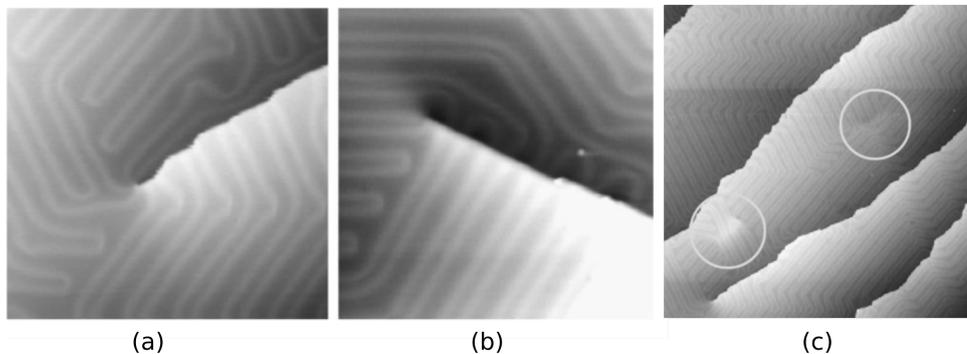


Figure. I.12 – Images STM de la reconstruction de l'Au(111). Images $50 \text{ nm} \times 48 \text{ nm}$ du motif en chevrons (a)-(b) à proximité de dislocations vis, (c) image $150 \text{ nm} \times 150 \text{ nm}$ à proximité d'une dislocation coin indiqué par les cercles blancs. Images issues de [86].

Loin de la dislocation, la marche créée possède une hauteur identique à celle d'une marche vicinale. Même si ce n'est pas mentionné, nous pouvons discerner sur la figure I.12(a)-(b) que les marches créées par les dislocations vis ne semblent pas posséder la même structure atomique. En effet, sur l'image de gauche, nous pouvons observer que les dislocations partielles ne sont pas continues d'une terrasse à l'autre, tandis que sur l'image de droite, les dislocations partielles sont continues. Les dislocations coins, avec un vecteur de Burgers parallèle à la surface, ne laisse qu'une faible empreinte en surface. Elle se caractérise par une variation locale de hauteur, équivalente à $1/3$ de celle d'une marche vicinale, c'est pourquoi elle est qualifiée de *steplike defect* [85, 86]. La variation de hauteur se traduit à leur endroit par un changement de contraste que

nous pouvons observer sur la figure I.12(c). La présence de ces dislocations perturbe localement le motif en chevrons (Fig.I.12(c)).

I.2.3 Paramètres environnementaux

I.2.3.1 Température

Des investigations à haute température sur la reconstruction de la surface (111) [59, 87] et vicinales de l'Au(111) [82] ont été réalisées en utilisant la diffraction des rayons X, jusqu'à une température de 1200 K. S'il semble que la périodicité de la reconstruction n'évolue pas à basse température, ces études ont mis en évidence qu'à approximativement 865 K, la reconstruction commence à perdre son ordre à longue distance. A 880 K ($\approx 0,65T_f$), une transition entre la reconstruction en chevrons et une phase désordonnée est observée. Dans cette phase, appelée phase fluide de discommensuration (*Discommensuration fluid phase* [59]), la reconstruction se caractérise par une symétrie hexagonale et la couche de surface présente une compression isotrope par rapport aux plans (111) du massif [87]. De plus, il a été remarqué que la distance entre la couche de surface et celle sous-jacente s'est élargie de 3 %.

Plus récemment, Kowalczyk *et al.* [88] ont étudié par STM le comportement en température (de 300 à 500 K) d'un film mince d'Au(111) de 300 nm déposé sur mica. Contrairement à ce qui a été observé dans les études précédentes, il a été noté que la périodicité et la taille des chevrons dépendaient fortement de la température. Kowalczyk *et al.* ont remarqué un allongement d'un domaine de la reconstruction, tandis que les autres domaines rétrécissaient. Après un recuit de 15 h à 500 K, ils ont observé de nouveau le motif en chevrons, mais avec une longueur plus courte que celle mesurée à température ambiante, comme le montre la figure I.13.

Les observations obtenues par STM et par diffraction des rayons X montrent des différences qui peuvent s'expliquer par la nature de l'échantillon : monocristaux d'Au et film d'Au(111) déposé sur mica. Pour ce dernier, la dilatation thermique de l'or et du mica à haute température peut générer des contraintes additionnelles à l'interface entre le film et le substrat. Kowalczyk *et al.* n'ont pas non plus exclu la possibilité d'une décomposition du mica lors des recuits et qu'avec la température une possible diffusion ait lieu [88].

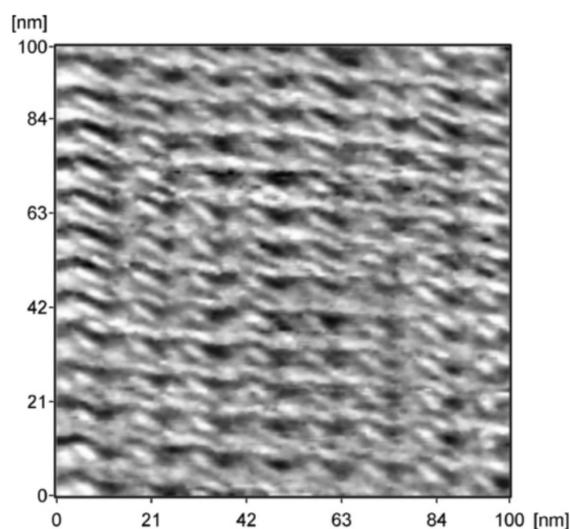


Figure. I.13 – Image STM topographique de la reconstruction en chevrons de l’Au(111) à 500 K. Image issue de [88].

I.2.3.2 Impuretés

En partant du constat que la reconstruction en chevrons de l’Au(111) résulte de la réponse aux contraintes de surface en tension, il a été avancé qu’une certaine relaxation des contraintes, induite par la présence d’adsorbats ou d’impuretés, est susceptible d’affecter la structure de la reconstruction.

A titre d’exemple, Min *et al.* ont étudié l’adsorption d’atomes d’oxygène sur la surface reconstruite de l’Au(111) [89]. Les images présentées sur la figure I.14 sont des images STM de la reconstruction après dépôts d’oxygène sur la surface.

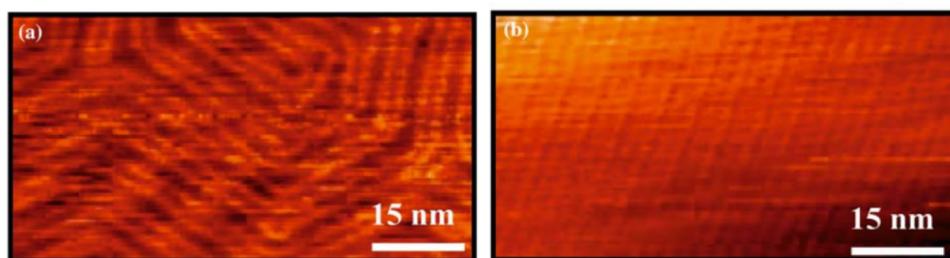


Figure. I.14 – Images STM topographiques de la reconstruction en chevrons (a) après dépôt de 0,1 MC et (b) après 0,4 MC d’oxygène. Image issue de [89].

Il est montré que la structure de la surface change de façon significative suite au dépôt

d'oxygène atomique. La figure I.14(a) est une image STM de la reconstruction après avoir déposé 0,1 MC (monocouche). Il est noté une augmentation significative de la distance entre les coudes des chevrons (de 12 ± 3 nm pour une surface propre à 22 ± 8 nm). A 0,4 MC, la suppression d'un domaine de la reconstruction sur les deux formant les chevrons est observée (Fig.I.14(b)). Il est intéressant de noter que le « lifting » complet de la reconstruction, c'est à dire la transition entre une reconstruction $22 \times \sqrt{3}$ et une surface non reconstruite 1×1 , a été observée avec une couverture en oxygène plus élevée. Min *et al.* ont d'autre part observé que la structure en chevrons est restaurée après un recuit à 700 K de l'échantillon qui favorise la désorption des atomes d'oxygène, indiquant que la transition observée est réversible.

Des observations similaires ont été réalisées lors de dépôt de soufre sur la reconstruction par Biener *et al.* [90]. La figure I.15 présente des images STM de la reconstruction (a) avant le dépôt et (b)-(c) après le dépôt de 0,05 MC et de 0,1 MC respectivement. Une couverture de seulement 0,05 MC est suffisante pour partiellement lisser le motif en chevrons (Fig.I.15(b)). Selon les auteurs, l'adsorption d'atomes de soufre à la surface entraîne une diminution de la densité de charge entre les atomes de surface, ce qui a pour conséquence de transformer la contrainte de surface en tension en une contrainte de surface en compression. Ce changement entraîne la migration d'atomes d'Au qui s'agglomèrent au niveau des marches. Ces dernières deviennent irrégulières et dentelées (Fig.I.15(b)). A 0,1 MC, la migration d'atomes pendant le processus provoque l'augmentation de l'effet dentelée des marches (Fig.I.15(c)). Au final, un seul domaine de la reconstruction subsiste.

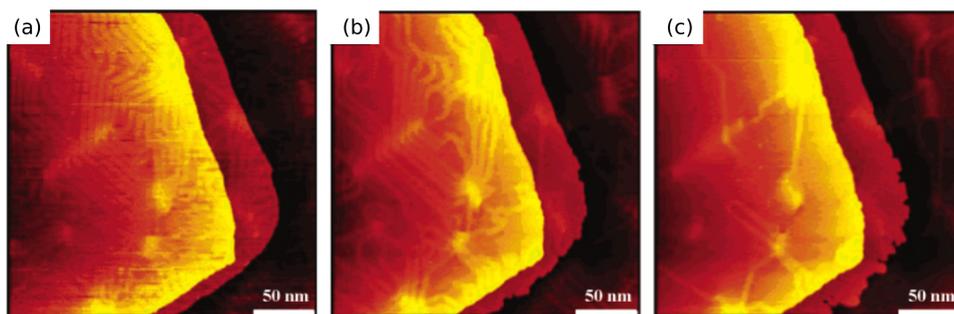


Figure. I.15 – Images STM topographiques de la reconstruction en chevrons (a) avant dépôt (b) après dépôt de 0,05 ML et (c) après 0,1 ML de soufre. Image issue de [90].

I.2.3.3 Paramètres d'imagerie STM

Une autre voie pour influencer la reconstruction consiste à utiliser les paramètres d'imagerie STM. C'est ce qui a été réalisé par Yin *et al.* [91, 92] en modifiant le courant et la tension lors de l'imagerie STM. Typiquement, l'imagerie STM de la surface de l'Au(111) se réalise avec un courant tunnel compris entre quelques centaines de pA jusqu'à 5 nA, pour une tension comprise entre 0,1 et 1,5 V. Dans ces conditions, le balayage répété de la pointe STM lors de l'imagerie de la surface ne perturbe pas la reconstruction.

Les images (a) et (b) de la figure I.16 sont deux images STM de la même zone de la surface reconstruite de l'Au(111). Les images ont été réalisées avec une tension de 0,1 V et un courant tunnel de 5 nA. Entre les deux images, Yin *et al.* ont appliqué une tension de 2,2 V et un courant de 43 nA pendant le balayage. Les figures I.16 (c) et (d) sont des vues agrandies des zones définies par les rectangles des images (a) et (b).

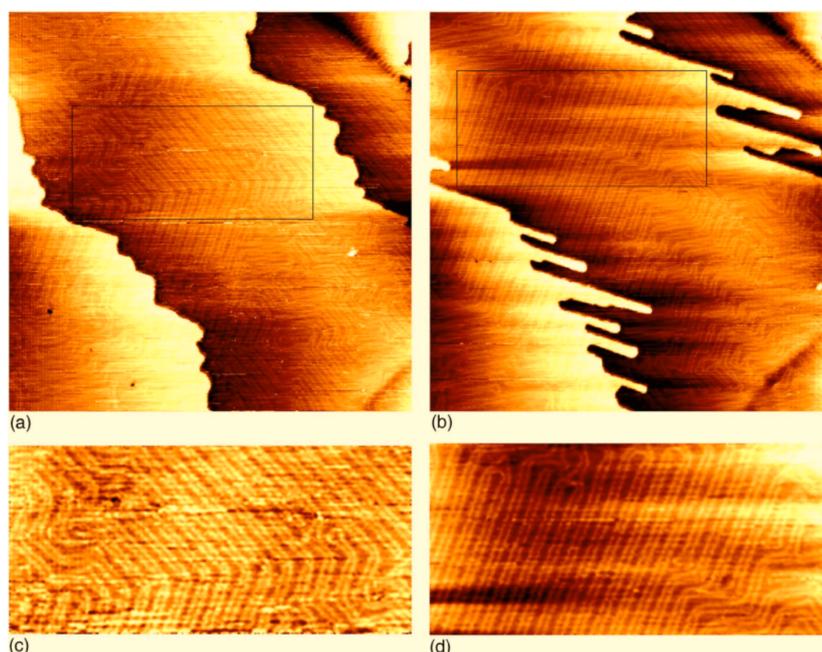


Figure. I.16 – Images STM ($250 \times 250 \text{ nm}$, $V = 0,1 \text{ mV}$ et $I = 0,5 \text{ nA}$) montrant la reorganisation de la reconstruction de la surface de l'Au(111) après balayage à fort champ électrique. Les images (c) et (d) sont des agrandissements des rectangles des images (a) et (b) respectivement. Images issue de [91].

L'application d'un fort champ électrique induit une perturbation localisée du motif en chevrons, comme le montre les figures I.16 (c) et (d). Nous pouvons observer, sur ces images, un lissage de la reconstruction qui se traduit par la disparition du motif en chevrons et la tendance des particules à s'aligner dans une seule direction. En parallèle, il est surprenant d'observer la formation d'une structure au niveau des bords de marche que les auteurs ont nommé « doigt » (*gold fingers*) (Fig.I.16(b)). Ces structures ont des longueurs comprises entre 20 et 50 nm et sont principalement alignées dans une direction dense $\langle 110 \rangle$. Yin *et al.* ont montré qu'un champ électrique est assez fort pour induire un déplacement des atomes du bord de marche et former ces structures en forme de doigts.

Dans le même esprit, Hasegawa *et al.* ont appliqué des impulsions de tension entre la pointe STM et l'échantillon pour "éliminer" des atomes de surface et ainsi générer des trous à des emplacements spécifiques de la surface [93] (Fig.I.17).

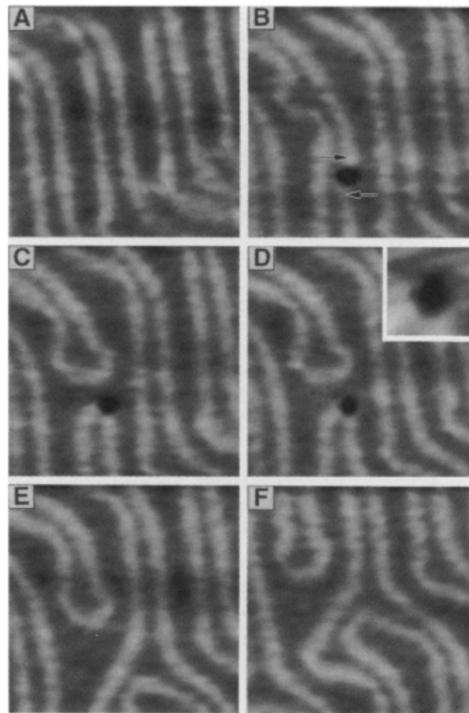


Figure. I.17 – Images STM de la surface de l' Au(111) ($20 \times 20 \text{ nm}$) : (a) avant création d'un trou, (b) après formation du trou, (c) 6 min après (b), (d) 12 min après (b), (e) 18 min après (b) et (f) 50 min après (b). Image issue de [93].

La formation des trous est facilitée par la très faible distance séparant la pointe de l'échantillon et par l'application d'un champ électrique élevé qui a pour conséquence d'affaiblir la barrière d'énergie pour le transfert d'atomes. Cette technique permet de réaliser d'une part des trous aux endroits voulus et d'autre part, en ajustant la tension de l'impulsion, de contrôler la taille des trous. La figure I.17(a) montre une zone de la surface initiale. Après la création du trou (image (b)), nous pouvons observer que les paires de dislocations partielles se referment pour former un motif en U, dont l'une est épinglée sur le trou (image (c)). Hasegawa *et al.* ont observé qu'au fil du temps, la taille du trou diminue à mesure que des atomes d'Au y pénètrent (image (d)). De tels processus avaient déjà été mis en évidence dans une étude précédente réalisée par Jaklevic *et al.* [94]. Finalement, 18 min après la création du trou, la disparition de celui-ci est accompagnée d'un changement des dislocation partielles (image(e)) et après 1 h, la structure finit par se stabiliser (image (f)).

I.3 Modélisations

I.3.1 Modèle de Frenkel-Kontorova

La première modélisation de la reconstruction de l' Au(111) a été réalisée avec un modèle élastique, dit modèle de Frenkel-Kontorova [95](FK). Le modèle de FK est un modèle simple qui consiste en une chaîne d'atomes (ou particules) reliés par des ressorts (de constante de raideur g) et soumise à un potentiel périodique sinusoïdale (de période a_s). Une représentation schématique du modèle est illustrée en figure I.18.

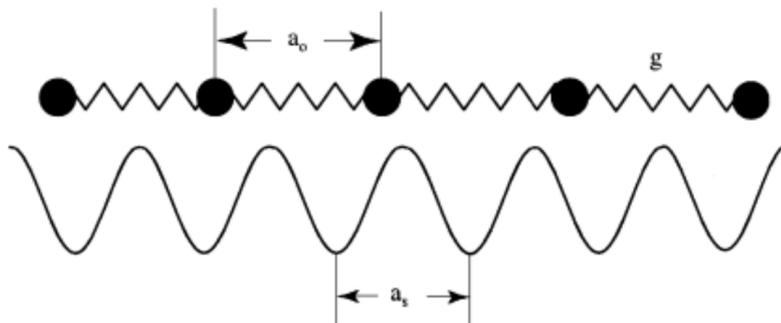


Figure. I.18 – Représentation schématique du modèle de FK.

Dans ce modèle, l'Hamiltonien est de la forme :

$$H = K + U, \tag{I.3}$$

avec K l'énergie cinétique et $U = U_{sub} + U_{int}$, l'énergie potentielle qui est divisée en deux contributions où U_{sub} caractérise l'interaction de la chaîne avec un potentiel extérieur de période a_s et U_{int} prend en compte l'interaction entre les premiers voisins de la chaîne, distants de a_0 . Pour plus de détails, nous renvoyons le lecteur à la référence [96]. Les atomes de surface sont représentés par la chaîne, tandis que le potentiel périodique représente les atomes de la couche sous-jacente. Ce modèle est basé sur la compétition entre deux contributions. La première participe à ce que la longueur de liaison entre les atomes de surface soit inférieure à celle du massif. Ce qui se comprend par le fait que les atomes de surface ont une coordination plus faible que ceux du massif et rend compte de la contrainte de surface en tension. La seconde représente l'interaction entre les atomes de surface et les atomes du massif. Les atomes de surface vont avoir tendance à siéger dans un minimum du potentiel créé par les atomes des couches sous-jacentes, les sites hc et cfc formant les sites de minimum d'énergie. Ce modèle a permis de reproduire l'alternance des sites hc et cfc (Fig.I.19), et de montrer que ces deux zones sont séparées par des régions, appelé murs solitons [97], où les atomes sont hors-sites (à cheval entre les sites hc et cfc, aussi appelé site du « pont »).

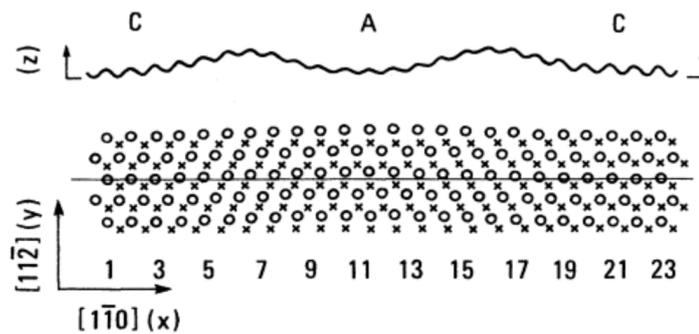


Figure. I.19 – Représentation de la reconstruction de l'Au(111) par le modèle de FK. Les ronds et les croix représentent les positions des atomes au niveau respectivement de la couche de surface et de la seconde sous-jacente. C représente la région d'empilement cfc et A, celle hc. Le trait droit met en évidence le déplacement des atomes dans la direction $[1\bar{1}0]$. Image issue de [57].

Plus tard, l'introduction d'un potentiel 2D, dit double sine-Gordon (DSG), qui consiste en deux types de puits de potentiel de profondeurs différentes (pour l'empilement hc ou cfc) [98], a permis de déterminer le paysage énergétique de la surface [99] et de reproduire la différence en largeur des empilements cfc et hc, comme observée expérimentalement [57]. La force de ce modèle réside dans sa simplicité pour rendre compte de la structure complexe qu'est la reconstruction de l'Au(111), même s'il a depuis été supplanté par les calculs atomistiques, comme la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) ou la dynamique moléculaire (MD), plus à même de renseigner sur les propriétés physico-chimique de cette structure. Enfin, ce modèle a servi de point de départ pour construire des potentiels semi-empiriques [100].

I.3.2 Calculs *ab initio*

A notre connaissance, un des premiers calculs DFT de la reconstruction a été réalisé par Wang *et al.* [101]. Ils ont reproduit avec succès la structure atomique, ainsi que les caractéristiques du motif élémentaire $22 \times \sqrt{3}$. A partir de là, ils ont montré comment variait l'activité chimique de la surface avec la densité locale de surface. Dans le même esprit, la réactivité vis-à-vis de l'adsorption dans les différentes régions de la surface a été étudiée par Hanke *et al.* [102]. Ils ont prouvé que la réactivité locale des différentes régions de surface est modifiée par les différences de coordination et la structure électronique locale due à la reconstruction. Les propriétés électroniques de la reconstruction $22 \times \sqrt{3}$ ont été étudiées et comparées à celles d'une surface non-reconstruite (1×1) de l'Au(111) [103]. La stabilité énergétique de la reconstruction ($p \times \sqrt{3}$) a aussi été calculée pour différentes longueurs de reconstruction p (avec $4 \leq p \leq 25$) [104]. Il a été montré que, lorsque $p \geq 10$, les structures reconstruites sont plus stables que les non reconstruites, suggérant ainsi qu'elles pourraient être observées en surface.

Pour terminer, l'interaction entre la reconstruction ($22 \times \sqrt{3}$) et des marches vicinales dans le cas de l'Au(677) a été étudiée par Gaspari *et al.* [105]. L'Au(677) présente la caractéristique de posséder les terrasses les moins larges parmi tous les surfaces vicinales reconstruites de l'Au(111). La figure I.20 montre la configuration de la reconstruction de l'Au(677). La surface présente des marches avec des facettes de types $\{111\}$. Les zones blanches correspondent aux dislocations partielles de la reconstruction. Les

zones d'empilement cfc et hc sont aussi indiquées. Les calculs ont montré que les zones hc se contractent au niveau de la terrasse inférieur et à proximité du bord de marche. Cela se traduit par un resserrement des dislocations partielles de la reconstruction et par la formation d'un motif en V (Fig.I.20).

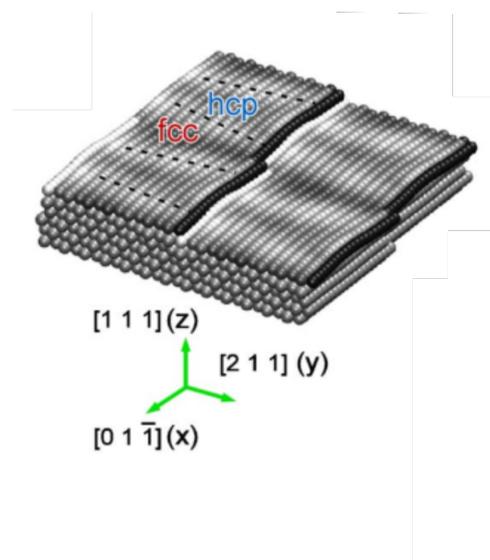


Figure. I.20 – Configuration atomique de la surface de l'au(677). L'échelle de gris reflète les variations de hauteur de la surface. Image issue de [105].

En conclusion, il apparaît que ces études se sont focalisées sur le motif élémentaire $22 \times \sqrt{3}$ (1D) de la reconstruction parce que le nombre d'atomes inclus dans les calculs DFT est assez limité, empêchant l'étude de configurations trop volumineuses. La reconstruction en chevrons nécessiterait approximativement 30000 atomes selon Boulou *et al.* [106], ce qui est hors de portée des calculs DFT. Pour s'affranchir de telles contraintes, il est intéressant de se tourner vers l'utilisation de potentiels interatomiques.

I.3.3 Potentiels interatomiques et approximation des liaisons fortes

A notre connaissance, la première tentative pour modéliser, par des potentiels interatomiques, la reconstruction de l'au(111) a été réalisée par Ercolessi *et al.* [107]. Ils ont développé un modèle à plusieurs corps qu'ils ont baptisé *glue model* [108], capable de décrire notamment les reconstructions de surface de l'au(100), au(110) et au(111).

Dans ce potentiel, développé parallèlement aux potentiels EAM, l'énergie totale du système s'écrit :

$$V = \frac{1}{2} \sum_{ij} \Phi(r_{ij}) + \sum_i U(n_i) \quad (\text{I.4})$$

où $n_i = \sum_j \rho(r_{ij})$ représente la coordination atomique, r_{ij} la distance entre les atomes i et j , n_i la coordination effective assignée à un atome i . $U(n_i)$ est l'énergie de *glue* qui associe une énergie à la coordination de l'atome i . Selon ce modèle, $U(n_i)$ a un minimum qui correspond à la coordination du massif. De cette façon, le manque de coordination des atomes de surface est la source d'une force qui tend à accroître n , le système essayant d'obtenir un empilement plus compact à la surface. C'est ce phénomène qui est la force motrice de la reconstruction. Cette force est contrebalancée par une interaction à deux corps $\Phi(r)$ qui est répulsive à courte portée. Ils ont calculé pour la reconstruction de l'Au(111) ($n \times \sqrt{3}$) que : (i) dès que $n \geq 6$, l'énergie de surface est plus faible que celle d'une surface non reconstruite et (ii), la taille optimum de la reconstruction est atteinte pour $n = 11$, assez éloignée de la valeur théorique $n = 23$.

A partir de ce modèle, Tartaglino *et al.* ont étudié l'effet d'une déformation en flexion d'un film d'Au(111) reconstruit $L \times \sqrt{3}$ [109]. Les calculs ont notamment montré que la contrainte provoque un changement de longueur de la reconstruction : L décroît avec une contrainte de tension et augmente dans le cas d'une contrainte de compression. Pour terminer avec le *glue model*, Wang a étudié les effets de la reconstruction sur les phonons de surface [110]. La faiblesse du modèle réside dans la taille du motif élémentaire qui n'est généralement pas en accord avec l'expérience.

L'étude en température de la reconstruction de surface fut réalisée pour la première fois par Ravelo *et al.* [111]. Ils ont étudié l'évolution des domaines et ont montré qu'à haute température, ces derniers évoluaient. Initialement alignés le long de direction $\langle 112 \rangle$, les domaines s'alignaient préférentiellement selon une direction $\langle 110 \rangle$ sous l'effet de la température, ce qui modifie les largeurs de zones hc et cfc. Ceci est illustré en figure I.21.

D'autres études par simulations en dynamique moléculaire sont à noter [106, 112, 113]. Bien qu'elles soient précises pour décrire la structure atomique de la reconstruction, ces simulations ne prédisent pas la stabilité de la reconstruction ($22 \times \sqrt{3}$). Par exemple, Bulou *et al.* [106, 114] ont réussi, en utilisant l'approximation des liaisons

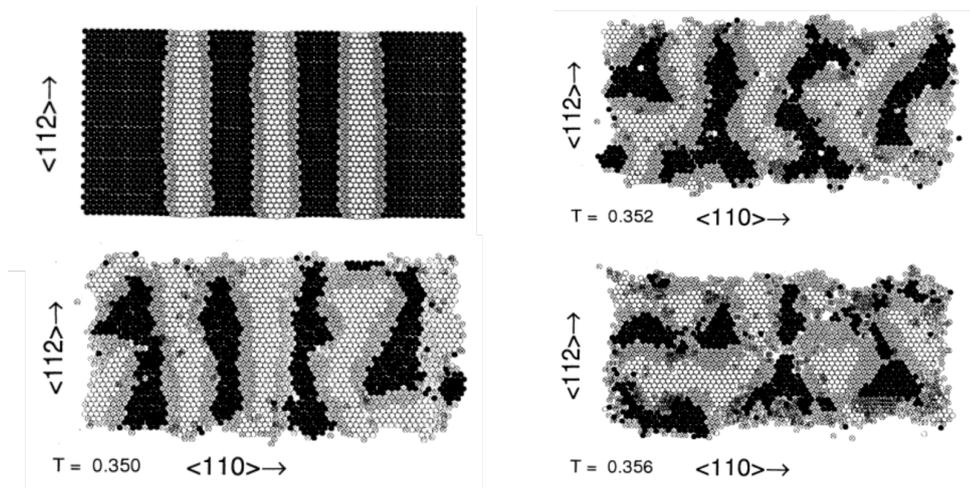


Figure. I.21 – Configuration de la surface reconstruite de l’Au(111) à quatre températures différentes. L’image en haut à gauche est à 0 K. Les températures sont indiquées par rapport à la température de fusion ($T = 0,350 \approx 370$ K). Les points noirs représentent les atomes des sites cfc, les blancs des sites hc et les gris les sites de “ponts”.

fortes, à reproduire la structure en chevrons, comme l’illustre la figure I.22, et à analyser en termes de structures atomiques, mais les calculs ont montré que l’énergie de surface de la structure en chevrons était plus élevée que celle d’une surface non reconstruite.

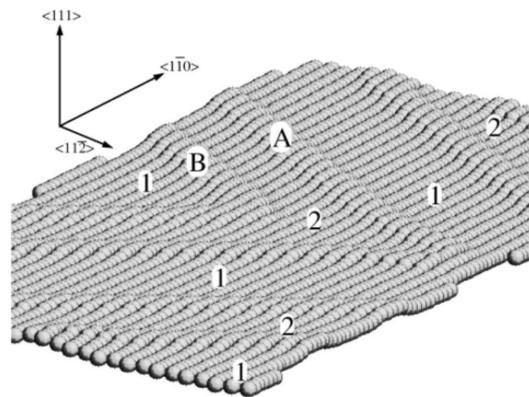


Figure. I.22 – Reconstruction en chevrons. Seul le premier plan est représenté. L’échelle le long de la direction $[111]$ a été amplifiée d’un facteur 4. A et B indiquent les dislocations partielles de subsurface, 1 et 2 indiquent respectivement les zones cfc et hc.

Plus originale, la reconstruction a aussi été modélisée de façon numérique

par l'équation complexe de Swift-Hohenberg [115], habituellement utilisée comme équation modèle de vagues dans les structures dissipatives. Plus récemment, la stabilité structurale de la reconstruction fut simulée en utilisant la méthode du cristal de champ de phase (*phase field crystal method*) [116]. Pour terminer, la reconstruction ($22 \times \sqrt{3}$) fut modélisée par une nouvelle méthode de calculs, basée sur un Monte-Carlo accéléré, appelé SANO (pour *Self-Assembly of Nano-Objects*). Cette méthode permet de simuler, à grandes échelles, des modèles d'autoassemblage de molécules organiques sur la surface de l'Au(111), en prenant en compte la reconstruction, avec plus ou moins de succès [117].

A travers cet état de l'art des modélisations de la reconstruction, il apparaît que : (i) la force du modèle de Frenkel-Kontorova réside dans sa simplicité : à partir d'une chaîne d'atomes et d'un potentiel, la structure atomique de la reconstruction et le motif en chevrons ont pu être modélisées de façon à quasiment reproduire les observations expérimentales [112]. Les propriétés physico-chimiques ne sont cependant pas accessibles ou de façon trop imprécises. (ii) Même si la DFT est l'outil le plus précis pour reproduire le motif élémentaire ($22 \times \sqrt{3}$) de la reconstruction et accéder à des informations physico-chimiques, elle n'en reste pas moins limitée pour reproduire le motif en chevrons qui nécessite, selon les estimations, près de 30000 atomes. (iii) La plupart des propriétés structurales de la reconstruction sont reproduites par dynamique moléculaire, mais ces simulations ne prédisent pas toujours sa stabilité énergétique par rapport à une surface non reconstruite ou à une longueur de la reconstruction plus faible que celle observée expérimentalement.

Il existe, de fait, relativement peu d'études qui visent à modéliser la structure en chevrons. Pour autant, il semblerait que la MD soit aujourd'hui l'outil qui offre le meilleur compromis entre précision et coût numérique pour étudier la structure en chevrons et son évolution, par exemple en température et/ou sous contrainte.

I.4 Résumé

La reconstruction de surface de l'Au(111) consiste à insérer en surface une rangée supplémentaire $\langle 112 \rangle$ toutes les 22 rangées le long d'une direction $\langle 110 \rangle$. Cela revient à introduire une dislocation parfaite coin, de vecteur de Burgers $\frac{a_0}{2} \langle 110 \rangle$ qui se dissocie en deux dislocations partielles de Shockley, séparant des zones d'empilement hc et cfc. Le motif élémentaire de la reconstruction a une longueur $\lambda = 6,5 \text{ nm}$ le long d'une direction dense $\langle 110 \rangle$. Par recombinaison, les dislocations partielles donnent naissance à des dislocations coins, parfaites, perçant la surface au niveau des coudes des chevrons et qui possèdent *a priori* une ligne de longueur atomique, localisée entre la couche de surface et celle sous-jacente.

Chapitre II

Moyens d'études expérimentaux et
numériques

Sommaire

II.1	Techniques expérimentales	41
II.1.1	Le banc d'essai <i>Nanoplast</i>	42
II.1.2	Préparations des pointes STM et de la surface	43
II.1.2.1	Préparation des pointes	43
II.1.2.2	Préparation de la surface	44
II.1.3	État de la surface	45
II.2	Simulations atomistiques	46
II.2.1	Calculs des positions atomiques	47
II.2.1.1	Statique moléculaire	47
II.2.1.2	Dynamique Moléculaire	48
II.2.2	Les potentiels semi-empiriques MEAM	52
II.2.2.1	Les potentiels semi-empiriques EAM	53
II.2.2.2	Les potentiels semi-empiriques MEAM	53
II.2.3	Modélisation de la reconstruction de l'Au(111)	54
II.2.3.1	Potentiel 2nn-MEAM ajusté	54
II.2.3.2	Reconstruction $22 \times \sqrt{3}$	54
II.2.3.3	Calculs des propriétés élémentaires	57
II.2.3.4	Analyse	61

Les travaux de recherche effectués pendant cette thèse ont profité à la fois de caractérisations par microscopie champ proche et de calculs numériques. Nous avons réalisé les investigations expérimentales à l'aide d'un banc d'essai unique appelé *Nanoplast*, combinant un STM sous ultra-vide et un dispositif de sollicitation mécanique en compression. Cet instrument permet l'observation *in situ* de la surface de cristaux à l'échelle atomique, à température variable et sous déformation appliquée croissante. Les simulations ont été effectuées en dynamique moléculaire (MD) en utilisant un potentiel MEAM (*Modified Embedded Atom Method*) pour décrire la reconstruction de l'Au(111).

Ce chapitre s'attelle à présenter les moyens expérimentaux et numériques mis en œuvre pendant cette thèse. Dans un premier temps, nous exposons les principales caractéristiques du banc d'essai *Nanoplast*. Les protocoles de préparation (surface et pointe) nécessaires à une imagerie STM de bonne qualité, ainsi que l'état de la surface de l'Au(111) après préparation, sont aussi évoqués. Par la suite, ce chapitre décrit les grandes lignes de la MD et des potentiels MEAM. Enfin, la reconstruction de l'Au(111), calculée en utilisant un potentiel modifié, est caractérisée et quelques paramètres élémentaires sont analysés.

II.1 Techniques expérimentales

Le STM (pour *Scanning Tunneling Microscope* ou microscope à effet tunnel) est le premier des microscopes à sonde locale à avoir permis d'obtenir la résolution atomique de la surface d'un solide. La première expérimentation fut réalisée par Binnig et Rohrer sur du silicium [118, 119]. Le prix Nobel de physique en 1986 couronna de succès cette technique et ses dérivées (AFM, SNOM...), utilisées couramment de nos jours pour l'étude de surfaces à l'échelle atomique et sous divers environnements (milieu liquide, ultra-vide...).

Comme son nom l'indique, le STM est basé sur le principe de l'effet tunnel. Lorsqu'une pointe métallique (la sonde) s'approche d'une surface (métallique ou semi-conductrice) à une distance inférieure au nanomètre, un courant tunnel peut être détecté lorsqu'une tension polarisée est appliquée entre la pointe et la surface. Ce courant, typiquement de l'ordre du nanoampère, est proportionnel à la tension appliquée et varie

de façon exponentielle avec la distance entre la pointe et la surface. Le déplacement de la pointe est contrôlé avec des matériaux piézoélectriques, ce qui assure une très bonne précision. Plusieurs modes de déplacement de la sonde sont possibles. Dans notre cas, le déplacement est effectué à courant constant. L'image obtenue de la surface (111) de l'Au correspond ainsi à la variation de hauteur de la pointe en cours d'asservissement le long des lignes d'isodensité, et est donc proche de la topographie de la surface. Pour plus de détails sur le STM, le lecteur pourra se référer à [74].

II.1.1 Le banc d'essai *Nanoplast*

Le banc d'essai *Nanoplast* rend possible l'analyse de surfaces d'échantillons déformés plastiquement, à des échelles nanométrique et atomique. Ce banc expérimental a été développé au sein de l'institut Pprime et est présenté en détails en référence [120]. En quelques mots, il a été conçu pour suivre *in situ* par STM/AFM sous environnement ultra-vide ($< 10^{-10}$ mbar), l'évolution de surfaces sous contrainte/déformation croissante (vitesse de déformation allant de 10^{-6} à 10^{-2} s $^{-1}$) à des températures variant de 90 K, avec un refroidissement à l'hélium liquide, jusqu'à une limite de 600 K avec un appareillage de chauffage résistif. Il se compose de deux chambres (Fig.II.1).

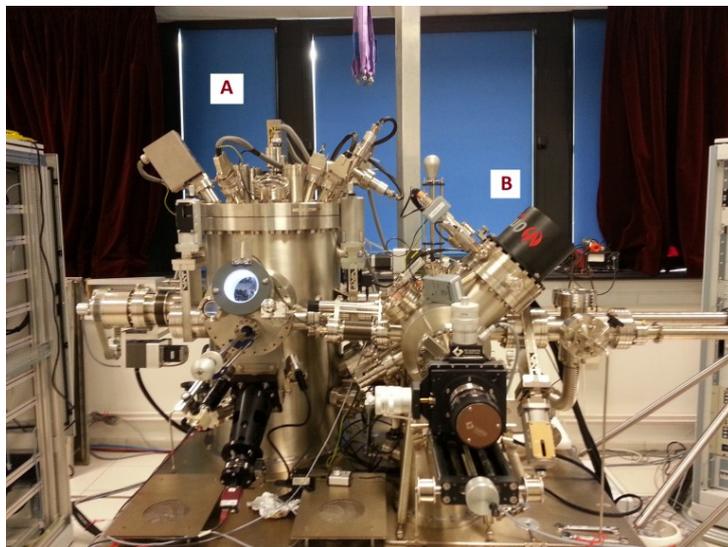


Figure. II.1 – Dispositif expérimental *Nanoplast*. A : chambre d'essais mécaniques. B : chambre de préparation

L'une (A) est la chambre d'essais mécaniques et d'observation STM/AFM; la seconde (B) est la chambre de préparation de surface au sein de laquelle nous pouvons trouver un four, un canon ionique et deux outils de caractérisation (un LEED et un spectromètre Auger).

Le principal atout du banc d'essai *Nanoplast* réside dans le fait qu'il permet de suivre l'évolution *in situ* d'une même zone d'intérêt sur une large plage de températures et de garder la haute résolution spatiale offerte par la microscopie en champ proche, à des niveaux élevés de contrainte (jusqu'à 500 MPa). Le microscope champ proche est un STM/AFM-VT (température variable) [121, 122] conçu par Omicron NanoTechnology GmbH. Le dispositif de compression est composé d'une partie interne et d'une partie externe, auxquelles s'ajoutent un porte-échantillon conçu spécifiquement pour cet appareillage. La partie externe est directement reliée à la chambre A et consiste en deux moteurs en configuration symétrique. La configuration de compression externe vise à atteindre n'importe quel point d'intérêt sur une courbe de déformation/contrainte complète. Les vibrations créées par les moteurs externes ne permettent pas cependant une imagerie de bonne qualité. Ainsi, dès que le niveau de déformation/contrainte souhaité est atteint, les moteurs externes sont débrayés. La poursuite de la déformation se poursuit avec le dispositif interne qui consiste dans l'allongement de deux piézoélectriques fixés à l'étage du microscope, permettant ainsi l'imagerie AFM/STM *in situ* de la surface de l'échantillon.

Il est à noter que le balayage se réalise par le bas de l'échantillon. Ce dernier est à la masse et la tension de polarisation est appliquée sur la pointe. Sauf indications contraires, l'imagerie est réalisée à courant constant.

II.1.2 Préparations des pointes STM et de la surface

II.1.2.1 Préparation des pointes

Un des paramètres importants pour atteindre la résolution atomique inhérente à la technique STM réside dans la préparation de la pointe. Cette dernière doit être effilée le plus possible pour avoir, dans l'idéal, un atome unique à sa terminaison. Pour qu'il y ait courant tunnel, il faut de plus que la pointe soit conductrice. Actuellement, des pointes en or, en argent ou en tungstène sont les plus utilisées. Pour notre part, la microscopie par courant tunnel est réalisée par l'intermédiaire d'une pointe en tungstène

fabriquée à partir d'un fil de 250 μm de diamètre. Un fil de quelques millimètres de longueur est plongé dans une solution chimique corrosive de soude à 2 mol/L. Une différence de potentiel entre la pointe et le liquide est alors appliquée. La pointe est attaquée progressivement par la solution. La finesse de la pointe est dépendante de la durée de l'attaque chimique à l'instant où le fil est rompu : plus la réaction est arrêtée tôt, plus fine sera la pointe [123]. Après l'attaque, un nettoyage dans une solution HCl est nécessaire pour débarrasser la pointe de l'oxyde de tungstène issue de la réaction. Si l'observation de la pointe au microscope optique montre qu'elle est suffisamment affinée, elle est sertie dans le porte-pointe et insérée dans la chambre UHV. La pointe peut encore être travaillée et modelée lorsqu'elle est proche de la surface par l'intermédiaire d'impulsions de tensions (entre 2 et 10 V) entre la surface et la pointe, ce qui permet d'une part de l'affiner, mais aussi d'enlever d'éventuels contaminants.

II.1.2.2 Préparation de la surface

Les échantillons ont subi des cycles de bombardement ionique/recuit dans un environnement UHV afin d'obtenir une surface cristalline de bonne qualité pour l'imagerie STM. Les échantillons sont des monocristaux d'au(111) de section $2 \times 2 \text{ mm}^2$ et de longueur 6 mm.

Le bombardement ionique (BI) est une méthode qui permet de nettoyer et de préparer une surface en enlevant les contaminants qui y sont présents. Pour ce faire, des ions argon accélérés bombardent la surface en incidence normale et expulsent les contaminants. Une faible accélération de l'argon assure une pénétration minimale des ions dans le matériau. Le décapage se fait donc uniquement par chocs entre les ions et les atomes de surface. Après le BI, il est nécessaire de réaliser un recuit pour, d'une part, évaporer les impuretés et, d'autre part, faire disparaître les traces du BI et reconstruire la surface par diffusion des atomes. Il existe dans la littérature de nombreux paramètres de préparation pour les BI et les recuits. Cela va par exemple de 600 V à 2 kV pour la tension des ions Ar lors du BI pendant des temps de 5 à 30 min, suivi d'un recuit à des températures comprises entre 600 et 1000 K. Dans notre cas, le protocole utilisé a été d'accélérer les ions Ar^+ à une tension comprise entre 0,9 et 1,5 kV avec un courant d'émission compris entre 11 à 15 μA , pendant une durée de 15 à 30 minutes. Il est à noter qu'il est possible, en augmentant le courant et la tension, de nanostructurer

la surface par BI et d'étudier son évolution durant le bombardement [124–126]. Pendant cette étude, nous avons effectué des recuits à des températures comprises entre 750 et 1000 K pendant 15 à 30 min.

II.1.3 État de la surface

Après plusieurs cycles de bombardement/recuit, la propreté et l'état de la surface sont vérifiés par STM et comparés à la littérature. L'image STM de la figure II.2 montre la surface de l'Au(111) après deux cycles (a) et huit cycles (b) de bombardement/recuit. La figure II.2 (b) est caractéristique de la reconstruction recherchée. L'ensemble du traitement d'images a été réalisé sur Gwyddion [127].

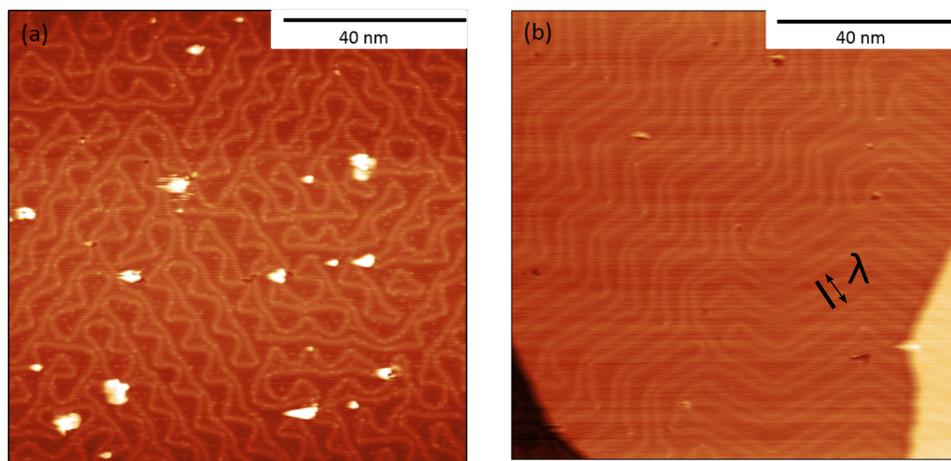


Figure. II.2 – Images STM pour différents cycles de préparation de surface : après 2 cycles (a) et après 8 cycles (b). ($V = -1,0$ V ; $I = 700$ pA)

La topographie de l'Au(111) est caractérisée par de larges terrasses, s'étalant sur quelques centaines de nanomètres (Fig.II.2(b)). Sur cette image, deux marches vicinales sont visibles. La hauteur de marche a été extraite et le profil correspondant a été tracé sur la figure II.3(a). Les terrasses sont ainsi séparées, dans la grande majorité des cas, par une marche monoatomique de hauteur d'environ $2,3$ Å. Cette hauteur correspond à la distance d séparant deux plans (111), avec $d = \frac{a}{\sqrt{3}}$ et $a = 4,07$ Å, le paramètre de maille de l'Au.

Sur les terrasses (Fig.II.2(b)), le motif en chevrons caractéristique de la reconstruction de l'Au(111) est observé. À partir de cette figure, λ , la longueur du motif élémentaire

de la reconstruction selon une direction $\langle 110 \rangle$, a été extraite et tracé sur la figure II.3(b), et une valeur de $\lambda = 6,30 \pm 0,20$ nm a été trouvée. De même, le déplacement hors-plan induit par les dislocations partielles de surface a été mesuré et vaut environ 20 ± 5 pm (Fig.II.3(b)), en bon accord avec la littérature [28].

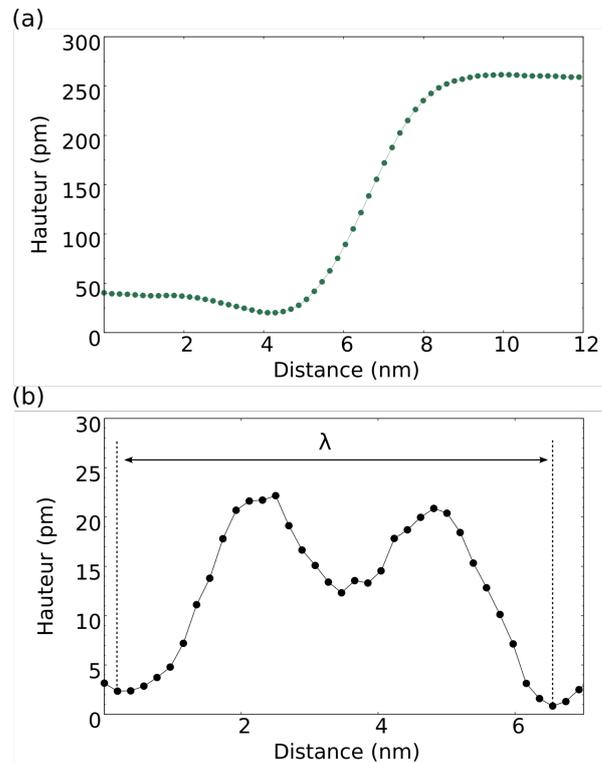


Figure. II.3 – (a) profil de terrasse : la hauteur de chaque marche correspond à la distance séparant deux plans (111). (b) Profil du déplacement hors-plan induit par les dislocations partielles de surface et longueur du motif élémentaire λ de la reconstruction.

II.2 Simulations atomistiques

La dynamique moléculaire (MD) est une technique de simulation qui constitue un puissant outil de compréhension du comportement des matériaux à l'échelle atomique. Cette méthode est très souvent utilisée pour décrire les propriétés physiques sur des échelles de l'ordre d'une centaine de nanomètres et de plusieurs dizaines de nanosecondes, pouvant apporter des informations complémentaires aux études STM

réalisées. Connaissant les forces qui s'exercent sur chaque atome, l'évolution dans le temps d'un ensemble de particules (atomes ou molécules) est déterminée en intégrant les équations du mouvement de Newton : pour chaque particule i d'un système, les équations classiques du mouvement sont résolues simultanément :

$$\vec{f}_i = m_i \vec{a}_i \quad (\text{II.1})$$

où f_i est la force s'exerçant sur l'atome i de masse m_i et d'accélération a_i . Les forces d'interaction, ou le potentiel dont elles dérivent, peuvent être obtenues à partir de la mécanique quantique, mais le plus souvent, et c'est le cas ici, elles sont obtenues de façon semi-empirique. En fait, les seules informations nécessaires se résument à un système d'atomes et à un potentiel interatomique, auxquelles viendront s'ajouter des paramètres extérieurs (température, déformation...). De fait, la dynamique moléculaire est une technique déterministe. À partir des positions et des vitesses des particules, l'évolution temporelle est en principe complètement déterminée.

II.2.1 Calculs des positions atomiques

Les simulations atomistiques réalisées pendant cette thèse ont été de deux types : statique moléculaire et dynamique moléculaire. La première consiste en une minimisation de l'énergie potentielle du système. Il s'agit de déterminer quelles sont les configurations du système qui correspondent à un minimum d'énergie. Nous parlons de statique moléculaire, en ce sens que le déplacement des atomes est dicté par un algorithme de minimisation et ne correspond pas à un déplacement « physique » décrivant un ensemble thermodynamique. Par opposition, nous parlons de dynamique moléculaire, laquelle s'effectue à $T > 0$ K. Dans ces dernières, nous étudions l'évolution au cours du temps d'un système à une température non nulle. Les simulations atomistiques ont été réalisées avec le code LAMMPS [128].

II.2.1.1 Statique moléculaire

La minimisation consiste en un algorithme mathématique qui détecte le minimum local le plus proche. Ici, la fonction à minimiser est l'énergie potentielle totale du

système en fonction des coordonnées atomiques. Dans une structure, un atome est soumis aux forces résultant de son interaction avec les autres atomes. La force s'exerçant sur un atome i dérive de l'énergie potentielle U_i par rapport aux coordonnées \vec{r} de chaque atome, telle que :

$$\vec{f}_i(\vec{r}) = -\vec{\nabla}U_i \quad (\text{II.2})$$

Les atomes sont alors déplacés jusqu'à ce que l'énergie soit minimum ou les forces nulles. En pratique, nous utilisons un critère de convergence choisi par l'utilisateur afin d'obtenir la configuration de minimum d'énergie. Il existe plusieurs algorithmes de minimisation tels que la méthode *de plus grande pente* ou la méthode de *Newton-Raphson*. Nous avons retenu pour cette étude la méthode du *gradient conjugué* pour son efficacité à trouver le minimum d'énergie dans la plupart des problèmes rencontrés. Cette méthode est implémentée dans le code LAMMPS sous la version décrite par Polak et Ribière [129]. Le calcul est arrêté lorsque le critère ou le nombre maximal d'itérations est atteint. Un critère d'arrêt sur les forces s'exerçant sur chaque atome de 10^{-5} eV/Å a été choisi pour notre étude permettant un bon compromis entre temps de calcul et précision sur le minimum d'énergie. Il est important de noter que la minimisation ne permet pas *a priori* de franchir des barrières d'énergie et il est possible que la solution trouvée correspond à un minimum local.

II.2.1.2 Dynamique Moléculaire

Intégration des équations du mouvement : La dynamique moléculaire permet de suivre l'évolution d'un système en température. À partir d'un état initial donné, les équations II.2 sont intégrées numériquement en choisissant un pas de temps Δt . À partir de ces calculs, les nouvelles positions, vitesses et forces de toutes les particules à l'instant $t + \Delta t$ sont déterminées. L'élément central d'un calcul en dynamique moléculaire est l'algorithme d'intégration. Celui mis au point par Verlet [130] est utilisé par le code LAMMPS sous la forme « vitesse ». Il consiste en un développement de Taylor d'ordre trois des positions atomiques \vec{r}_i d'un atome i , à $t + \Delta t$ et à $t - \Delta t$:

$$\vec{r}_i(t - \Delta t) = \vec{r}_i(t) - \vec{v}_i(t)\Delta t + \frac{1}{2}\vec{a}_i(t)\Delta t^2 - \frac{1}{6}\vec{b}_i(t)\Delta t^3 + \varepsilon(\Delta t^4), \quad (\text{II.3})$$

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = \vec{r}_i(t) + \vec{v}_i(t)\Delta t + \frac{1}{2}\vec{a}_i(t)\Delta t^2 + \frac{1}{6}\vec{b}_i(t)\Delta t^3 + \varepsilon(\Delta t^4), \quad (\text{II.4})$$

avec \vec{v}_i , \vec{a}_i et \vec{b}_i respectivement la vitesse, l'accélération et la dérivée d'ordre trois de la position de l'atome i . L'addition des équations II.2.1.2 et II.2.1.2 nous donne la position de l'atome i à $t + \Delta t$:

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = 2\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(t - \Delta t) + \vec{a}_i(t)\Delta t^2 + \varepsilon(\Delta t^4), \quad (\text{II.5})$$

L'accélération $\vec{a}_i(t)$ s'écrit simplement comme le rapport entre la force et la masse m_i de l'atome i , soit :

$$\vec{a}_i(t) = \frac{1}{m_i}\nabla V(\vec{r}_i(t)), \quad (\text{II.6})$$

À partir des positions atomiques, nous pouvons déduire la vitesse à l'instant t par :

$$\vec{v}_i(t) = \frac{\vec{r}_i(t + \Delta t) - \vec{r}_i(t - \Delta t)}{2\Delta t} + \varepsilon(\Delta t^4) \quad (\text{II.7})$$

Le choix du pas de temps est déterminant. S'il est trop grand, l'énergie du système diverge; s'il est trop petit, les temps de calcul peuvent devenir prohibitifs. Plus généralement, un choix du pas de temps est indiqué par une bonne conservation de l'énergie totale du système dans l'ensemble microcanonique NVE (pour lequel le nombre d'atomes (N), le volume (V) et l'énergie du système (E) sont fixés). Typiquement, une variation relative de l'énergie $\frac{\Delta E}{E}$ d'approximativement 10^{-4} est un bon ordre de grandeur [131, 132]. Nous avons testé différents pas de temps sur un cristal d'Au (≈ 36000 atomes) que nous avons fait évoluer en imposant une température de 300 K dans l'ensemble NVE pendant un temps de 450 ps. Notre choix s'est finalement porté sur un pas de temps $\Delta t = 1$ fs pour lequel nous observons que la grandeur $\frac{\Delta E}{E}$ à 300 K est inférieure à 10^{-4} (Fig.II.4).

Thermostat : La dynamique moléculaire permet de suivre l'évolution de systèmes thermodynamiques à une température donnée. Cette dernière est calculée grâce à la relation :

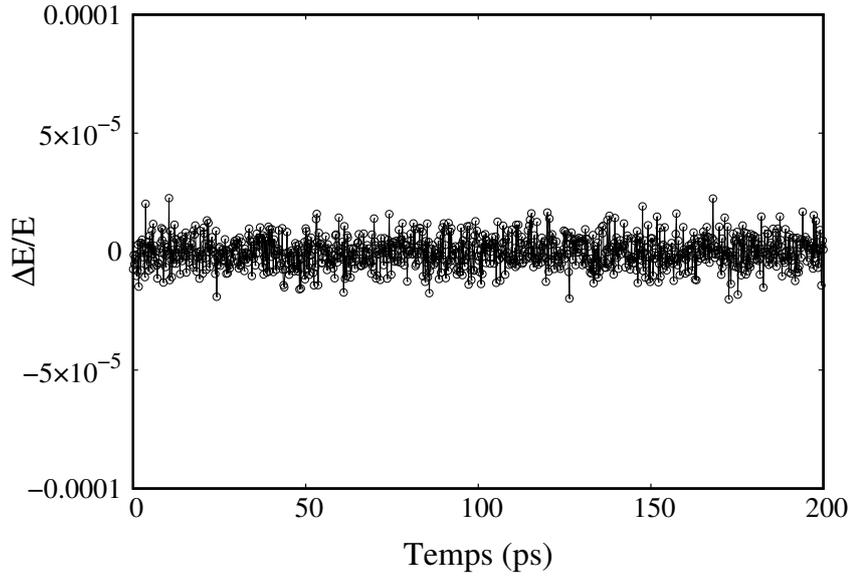


Figure. II.4 – Évolution de l'énergie ($\frac{\Delta E}{E}$) d'un cristal d'Au à 300 K pendant 200 ps dans l'ensemble NVE avec un pas de temps de 0,001 ps. Les calculs ont été effectués avec le potentiel 2nn-MEAM* décrit ci-dessous.

$$T(t) = \frac{2K(t)}{3Nk_B}, \quad (\text{II.8})$$

avec $K(t) = \frac{1}{2} \sum_i m_i v_i(t)^2$ l'énergie cinétique, N le nombre d'atomes du système et k_B la constante de Boltzmann. En dynamique moléculaire, le contrôle de la température T peut se faire à l'aide d'un *scaling* des vitesses des atomes ou par l'utilisation d'un thermostat comme ceux de Berendsen, Andersen, Nosé-Hoover. Même s'ils sont efficaces pour atteindre et maintenir la température désirée, ils ne sont pas tous capables d'explorer les positions et les vitesses atomiques typiques d'un ensemble canonique NVT. Le seul permettant d'assurer une distribution typique d'un ensemble NVT est le thermostat de Nosé-Hoover que nous avons utilisé dans nos simulations. Le thermostat de Nosé-Hoover introduit un terme de friction ζ dans les équations du mouvement (éq.II.2) :

$$m_i \vec{a}_i(t) = \vec{F}_i - m_i \zeta \vec{v}_i(t), \quad (\text{II.9})$$

L'évolution temporelle de ζ dépend d'un paramètre de couplage Q_T , défini par :

$$\frac{d\zeta}{dt} = \frac{K(t) - K_T}{Q_T} \quad (\text{II.10})$$

avec $K(t)$ l'énergie cinétique calculée, K_T l'énergie cinétique associée à la température désirée T . Q_T , qui peut être vu comme un paramètre d'inertie thermique, va donc déterminer la rapidité de la réponse du thermostat. Dans LAMMPS, ce paramètre est contrôlé par le temps de relaxation de la température τ : si τ est trop petit, la température peut fluctuer énormément, mais s'il est trop grand, le système mettra du temps à accommoder la température. Pour un système donné (≈ 36000 atomes), nous avons testé différentes valeurs de τ . Pour ce faire, la température est augmentée de 100 K tous les 10000 Δt pour une valeur fixe de τ . Nous avons réalisé la même procédure pour des valeurs de τ égales à Δt , $10\Delta t$, $100\Delta t$ et $1000\Delta t$. L'évolution de la température pour différentes valeurs de τ est tracée sur la figure II.5. Nous pouvons observer que pour des valeurs de τ élevées (Fig.II.5(d)), le système met du temps à atteindre la température désirée. A l'inverse, pour de faibles valeurs de τ (Fig.II.5(a)), la température oscille fortement avant d'atteindre la température sélectionnée. Entre les deux (Fig.II.5(b) et (c)), nous pouvons observer que le système atteint la température choisie avec peu ou pas d'oscillations thermiques démesurées. Pour les simulations réalisées durant cette étude, nous avons sélectionné une valeur de τ égale à $50\Delta t$.

Dans les simulations, l'introduction de la température est réalisée en attribuant une vitesse à chaque atome suivant une distribution statistique de Maxwell-Boltzmann. Cette distribution est réalisée en utilisant un générateur de nombres pseudo-aléatoires initialisé avec une valeur donnée de la graine. Dans chaque étude, nous avons effectué plusieurs tests en changeant la graine. De plus, il est important de noter que l'introduction de la température induit des contraintes d'origine thermique. Pour relaxer ces contraintes, nous effectuons une relaxation dynamique dans les conditions NPT, avec P la pression, à la température souhaitée. Le maintien d'une pression constante sur chacune des faces est obtenu à l'aide d'un barostat qui est introduit dans les équations du mouvement :

$$m_i \vec{a}_i(t) = \vec{F}_i - m_i(\zeta - \eta) \vec{v}_i(t), \quad (\text{II.11})$$

où η dépend du volume, qui n'est plus fixé. L'évolution au cours du temps de η dépend là aussi d'un paramètre de couplage Q_P , défini par :

$$\frac{d\eta}{dt} = \frac{P(t) - P_{cible}}{Q_P^2 k_B T} \quad (\text{II.12})$$

Comme avec Q_T , Q_P est contrôlé dans LAMMPS par un paramètre de relaxation de la pression δ . Notre choix s'est portée sur un $\delta = 1000\Delta t$, ce qui est suffisant pour que la pression et le volume atteignent l'équilibre sur une durée < 20 ps.

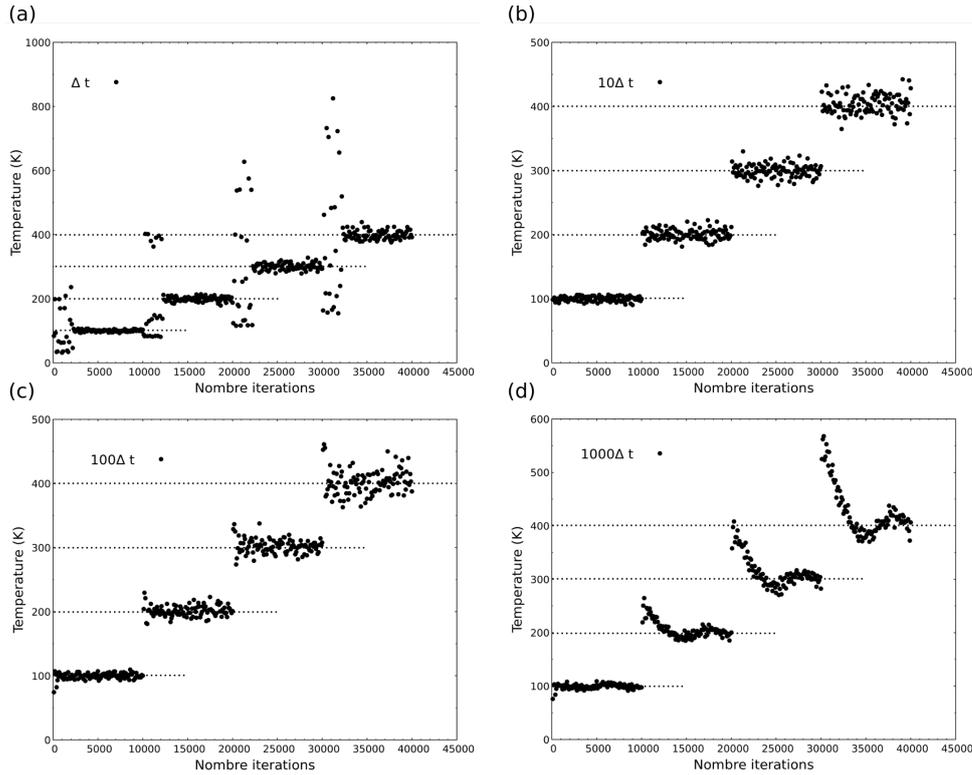


Figure. II.5 – Évolution de la température en fonction du choix de τ . Les calculs ont été effectués avec le potentiel 2nn-MEAM* décrit ci-dessous.

II.2.2 Les potentiels semi-empiriques MEAM

Le potentiel de type MEAM utilisé pendant cette étude peut être vu comme une généralisation des potentiels dits EAM pour *Embedded Atom Method*, littéralement méthode de l'atome immergé. L'idée est la suivante : tous les atomes du système sont vus comme immergés (*embedded*) au sein d'une densité électronique fournie par tous les atomes voisins [133]. C'est la généralisation de la théorie du quasiatome [134].

II.2.2.1 Les potentiels semi-empiriques EAM

Les potentiels de type EAM reproduisent assez bien les propriétés des métaux cfc, et en particulier des métaux non-magnétiques [135]. Dans le formalisme EAM, l'énergie totale est donnée par :

$$E_{tot} = \sum_i [F(\rho_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \phi(R_{ij})], \quad (\text{II.13})$$

avec

$$\rho_i = \sum_{j \neq i} \rho_j^\alpha(R_{ij}), \quad (\text{II.14})$$

où $F(\rho_i)$ est l'énergie « d'immersion », c'est-à-dire l'énergie de l'atome individuel lorsqu'il est placé au sein de la densité électronique locale ρ_i , qui est la somme des contributions ρ_j^α des atomes j voisins. ϕ est le potentiel de paire et R_{ij} est la distance entre les atomes i et j . Les fonctions F et ϕ , ainsi que ρ , sont des fonctions de paramètres ajustables permettant au potentiel de reproduire au mieux les propriétés des matériaux. Les potentiels de type EAM ont permis de décrire un bon nombre de propriétés des métaux à structure cfc ainsi que de certains alliages [133,135].

II.2.2.2 Les potentiels semi-empiriques MEAM

Baskes *et al.* en 1987 ont proposé une extension du formalisme EAM (pour les cas particuliers du Si et Ge dans un premier temps) [136]. Le potentiel modifié MEAM, pour *Modified Embedded-Atom Method*, prend en compte les caractéristiques directionnelles de la liaison chimique avec une dépendance angulaire explicite de la densité électronique locale. Le formalisme du potentiel MEAM [137] est sensiblement le même que celui du potentiel EAM, dont il se veut être une généralisation. En effet, il peut s'appliquer à une large gamme d'éléments de structure cfc, cc, hc, diamant. L'énergie totale du système s'écrit :

$$E_{tot} = \sum_i [F(\bar{\rho}_i) + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} S_{ij} \phi(R_{ij})] \quad (\text{II.15})$$

où $F(\bar{\rho}_i)$ est la fonction dépendant de la densité locale $\bar{\rho}_i$. S_{ij} et $\phi(r_{ij})$ sont respecti-

vement la fonction d'écrantage et le potentiel d'interaction de paire entre les atomes i et j , distant de R_{ij} . Le calcul de la densité locale $\bar{\rho}_i$ est réalisé en faisant la somme des contributions des atomes voisins de l'atome i mais en tenant compte également de l'arrangement spatial du voisinage. C'est ce qui permet aux potentiels MEAM de pouvoir prendre en compte la nature directionnelle de la liaison chimique. La fonction d'écrantage S_{ij} impose un écrantage du potentiel de pair entre atome i et un atome j . Si cette fonction est telle que seules les interactions de paire entre premiers voisins sont prises en compte, nous parlerons d'un potentiel 1nn-MEAM. Dans le cas d'une fonction d'écrantage moins stricte, les interactions peuvent être étendues aux second voisins, nous parlerons alors de potentiel 2nn-MEAM. Le formalisme est décrit dans sa totalité dans les références [137, 138]. Il est à noter que les différents paramètres du potentiel MEAM dépendent du matériau étudié et sont déterminés pour concorder aux données expérimentales. Lee *et al.* [138] ont suggéré que l'ajustement de certains paramètres pouvaient permettre de mieux décrire les phénomènes de reconstructions de surface.

II.2.3 Modélisation de la reconstruction de l'Au(111)

Cette partie est consacrée à la présentation du potentiel de type 2nn-MEAM utilisé pendant cette étude et son application à la reconstruction de l'Au(111) (voir le « supplemental material » de la référence [139]). Dans la littérature, à notre connaissance, il n'existe pas de potentiels de type MEAM pour lesquels la reconstruction de surface de l'Au(111) est stable énergétiquement en comparaison d'une surface non reconstruite [138].

II.2.3.1 Potentiel 2nn-MEAM ajusté

II.2.3.2 Reconstruction $22 \times \sqrt{3}$

Au sein de l'équipe *Nanoplast*, nous avons adapté et modifié un potentiel déjà existant. La paramétrisation de Lee *et al.* [138] a servi de point de départ. L'amélioration apportée par Ryu *et al.* [140] a également été implémentée afin d'enlever l'écrantage des interactions entre atomes seconds voisins (2nn) en rendant moins stricte la fonction d'écrantage. De plus, trois autres paramètres A , $\beta^{(1)}$ et $\beta^{(2)}$ ont été trouvés comme ayant

une influence significative sur les propriétés de surface (énergie de surface, contraintes de surface, reconstruction de surface) et ont été ajustés, de sorte que le potentiel 2nn-MEAM décrive avec précision la reconstruction $22 \times \sqrt{3}$ des surfaces de l'Au(111). Dans ce qui suit, les résultats obtenus avec la paramétrisation que nous nommerons 2nn-MEAM* correspondant à $A = 0,98$, $\beta^{(1)} = 5,2$ et $\beta^{(2)} = 5,2$ et résultant de la procédure d'ajustement sont présentés.

Nous avons construit un monocristal d'Au(111) en répétant $N_\lambda \times n_v$ les 6 atomes de la cellule parallélépipédique de la structure cfc le long des vecteurs de bases $\vec{u} = \frac{a_0}{2} [\bar{1}10]$ et $\vec{v} = \frac{a_0}{2} [\bar{1}\bar{1}2]$ respectivement, avec a_0 le paramètre de maille. Nous avons fixé à 20 couches monoatomiques selon la direction $\vec{w} = [111]$ l'épaisseur du monocristal. Nous avons considéré des conditions aux limites périodiques pour les directions $\vec{u} = \frac{1}{2} [1\bar{1}0]$ et $\vec{v} = \frac{1}{2} [11\bar{2}]$ et les deux surfaces libres suivant la direction \vec{w} . Les dimensions de la boîte de simulation sont $L_x = \lambda = N_\lambda \frac{\sqrt{2}}{2} a_0$ et $L_y = \sqrt{6} a_0$ avec $n_v = 2$ (Fig.II.6(b)). Par la suite, nous avons considéré $(N_\lambda + 1)$ cellules unitaires le long des directions \vec{u} pour les couches monoatomiques de la surface libre, menant aux reconstructions de surface de type $(N_\lambda \times \sqrt{3})$ où $\lambda = N_\lambda \frac{\sqrt{2}}{2} a_0$ est la longueur de la reconstruction de surface. Cela revient à introduire une dislocation parfaite de vecteur de Burgers $\frac{a_0}{2} [1\bar{1}0]$ dont la ligne est orientée selon la direction $[11\bar{2}]$. Après minimisation de l'énergie par la méthode du gradient conjugué, la dislocation parfaite se dissocie en deux dislocations partielles de Shockley (Fig.II.6(b)).

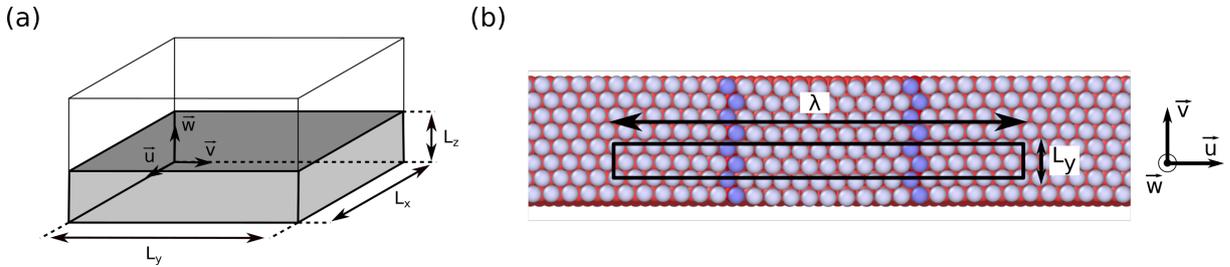


Figure. II.6 – (a) Configuration de la boîte de simulation. (b) Vue de dessus de la configuration relaxée de la surface reconstruite $N_\lambda \times \sqrt{3}$. Le rectangle noir représente la cellule de simulation. Les atomes sont colorés en fonction de leurs nombres de premiers voisins. En rouge, les atomes du massif, en blanc, les atomes de surface et en bleu, les atomes positionnés au niveau des dislocations partielles de surface

Pour vérifier la pertinence du potentiel, nous avons calculé la différence $\Delta\gamma$ entre les énergies γ et γ_0 respectivement des surfaces reconstruites et non reconstruites en

fonction de N_λ que nous avons ensuite comparée avec celle obtenue en utilisant un potentiel 2nn-MEAM "classique" [138, 140]. L'évolution de $\Delta\gamma$ en fonction de N_λ est tracée dans le graphique de la figure II.7.

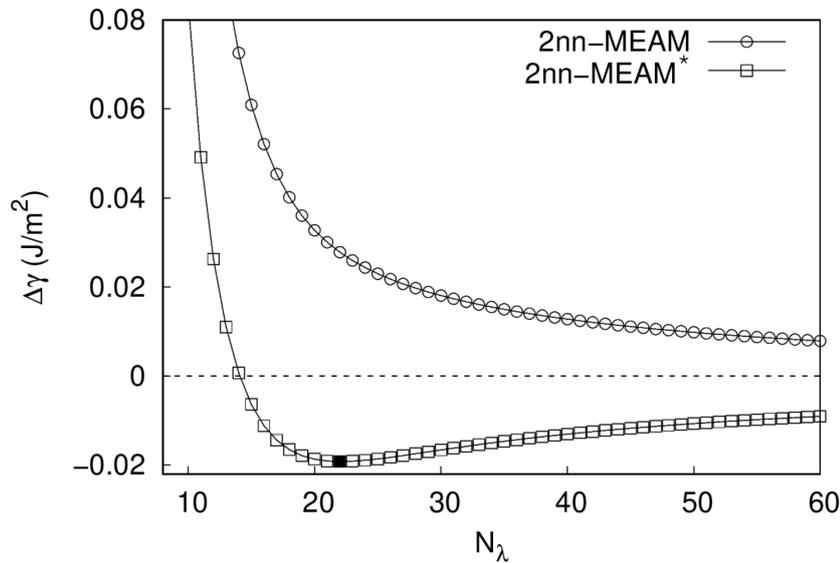


Figure. II.7 – Évolution de $\Delta\gamma$, la différence entre les énergies γ et γ_0 respectivement des surfaces reconstruites et non reconstruites en fonction du nombre de rangée N_λ de la reconstruction. Les paramètres du potentiel 2nn-MEAM sont issues de [138, 140] et ceux du potentiel 2nn-MEAM* de cette étude.

Avec un potentiel classique, le graphique montre que $\Delta\gamma$ diminue lorsque N_λ augmente. Cependant, les reconstructions de surface ne sont énergétiquement pas stables, quelle que soit la valeur de N_λ . En utilisant le potentiel 2nn-MEAM*, les énergies de surfaces reconstruites sont devenues plus faibles que celles des surfaces non reconstruites dès que $N_\lambda > 13$. Cela signifie donc qu'à partir de $N_\lambda = 13$, la reconstruction de surface devient énergétiquement favorable par rapport à la surface non reconstruite. Plus précisément, la différence d'énergie de surface est minimum pour $N_\lambda = 22$ (point noir en Fig.II.7) avec les paramètres du potentiel 2nn-MEAM*, alors que les surfaces reconstruites ne sont jamais favorables en utilisant les paramètres du potentiel « classique » 2nn-MEAM. Ainsi, la longueur de la reconstruction qui correspond à un minimum d'énergie vaut $\lambda = 22 \frac{\sqrt{2}}{2} a_0 = 6,3 \text{ nm}$, comme ce qui est observé expérimentalement.

II.2.3.3 Calculs des propriétés élémentaires

Pour juger si le potentiel est capable de décrire correctement la reconstruction de la surface de l'Au(111), nous avons calculé les propriétés élémentaires des surfaces non reconstruites, nécessaires pour rendre compte de la reconstruction, telles que l'énergie de surface γ_0 , la contrainte de surface τ_0 , l'énergie du défaut d'empilement $\Delta\gamma_{hc}$ correspondant aux atomes de surface localisés aux positions hc et le défaut d'empilement instable $\Delta\gamma_{us}$, correspondant à la plus faible barrière d'énergie nécessaire pour aller de la configuration de surface cfc à celle hc.

Pour ce faire, nous avons considéré un monocristal d'Au(111) cfc non reconstruit en répétant n_u et n_v fois les six atomes de la cellule parallélépipédique de la structure cfc le long des vecteurs de bases $\vec{u} = \frac{a_0}{2} [1\bar{1}0]$ et $\vec{v} = \frac{a_0}{2} [11\bar{2}]$ respectivement. Nous avons considéré des conditions aux limites périodiques suivant ces deux directions et des surfaces libres selon la direction $\vec{w} = [111]$. $L_x = n_u \frac{\sqrt{2}}{2} a_0 = 23$ nm et $L_y = n_v \sqrt{6} a_0 = 19,9$ nm sont les dimensions du cristal et nous avons fixé l'épaisseur L_z à 20 couches atomiques selon la direction $\vec{w} = [111]$, ce qui représente une épaisseur suffisante pour éviter les interactions entre les deux surfaces libres. La configuration finale est montrée sur la figure II.8.

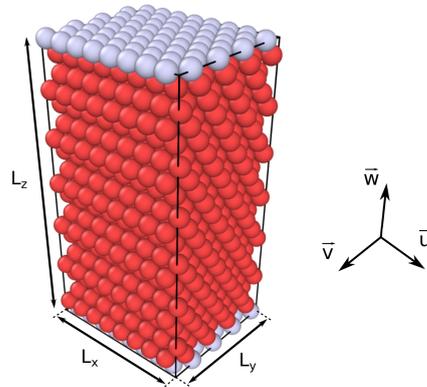


Figure. II.8 – Configuration relaxée d'un monocristal d'Au(111) avec une surface non reconstruite. Les atomes sont colorés en fonction de leurs nombres de premiers voisins. En rouge, les atomes du massif et en gris ceux de surface.

Énergie et contraintes de surface

Pour déterminer les grandeurs γ_0 et τ_0 , nous avons calculé l'énergie de surface E_{surf} qui est l'excès d'énergie due à la surface. E_{surf} s'écrit :

$$E_{surf} = S_0 \gamma_0 = [E_{tot} - N E_{at}]/2 \quad (\text{II.16})$$

avec S_0 l'aire de la surface, E_{tot} l'énergie totale du système comportant des surfaces libres, N le nombre d'atome et E_{at} l'énergie d'un atome du massif. Nous avons ainsi calculé une valeur de $\gamma_0 = 0,95 \text{ J/m}^2$.

Nous avons choisi la méthode décrite par Shenoy [141] pour calculer le tenseur des contraintes de surface. Le tenseur des contraintes de surface est obtenu en calculant l'énergie totale de surface $E_{surf}(\epsilon_{ii})$ en fonction de la déformation ϵ_{ii} . Le calcul de $E_{surf}(\epsilon_{ii})$ s'effectue de la même manière que dans la configuration non déformée :

$$E_{surf}(\epsilon_{ii}) = [E_{tot}(\epsilon_{ii}) - N E_{at}(\epsilon_{ii})]/2, \quad (\text{II.17})$$

Les contraintes de surface τ_{ii} sont alors définies comme [47, 142] :

$$\tau_{ii} = \frac{1}{S_0} \left(\frac{\partial E_{surf}(\epsilon_{ii})}{\partial \epsilon_{ii}} \right)_{\epsilon_{ii}=0} \quad (\text{II.18})$$

où ϵ_{ii} sont les composantes diagonales du tenseur 2×2 de déformation avec $i = x$ ou y . L'évolution de E_{surf} en fonction de ϵ (ϵ_{xx} ou ϵ_{yy}) est tracée sur la figure II.9 dans le cas d'une surface non reconstruite. Ainsi, à partir de l'éq.II.18, nous avons calculé que $\tau_{xx} = \tau_{yy} = \tau_0 = 2,79 \text{ J/m}^2$.

Nous avons ensuite introduit à la surface une rangée $[11\bar{2}]$ supplémentaire pour reproduire la reconstruction $22 \times \sqrt{3}$ comme sur la figure II.6 et, de la même manière que précédemment, nous avons calculé τ_{xx} et τ_{yy} , les composantes du tenseur des contraintes le long des directions $[1\bar{1}0]$ et $[11\bar{2}]$ respectivement. Nous avons trouvé que $\tau_{xx} = 1,37 \text{ J/m}^2$ et $\tau_{yy} = 1,95 \text{ J/m}^2$, ce qui confirme que la reconstruction relaxe bien les contraintes de surface.

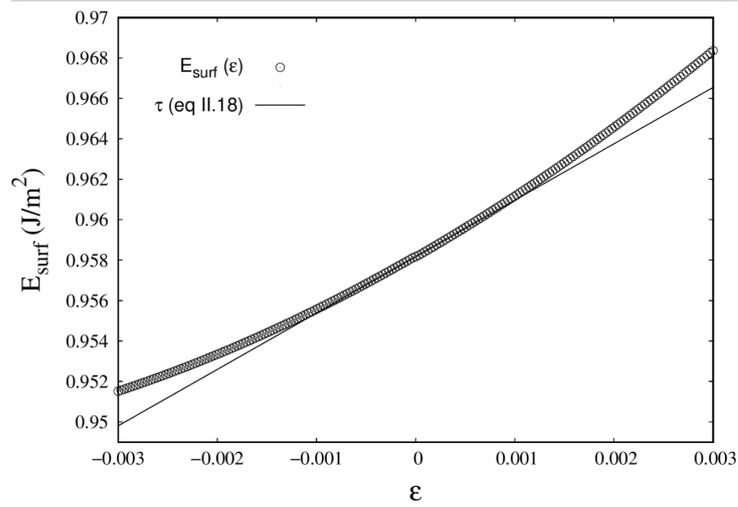


Figure. II.9 – Évolution de l'énergie de surface en fonction de la déformation.

Énergie de défauts d'empilement généralisée

Afin de déterminer les grandeurs $\Delta\gamma_{hc}$, l'énergie du défaut d'empilement, et $\Delta\gamma_{us}$, le défaut d'empilement instable, cités précédemment, nous avons calculé l'énergie de défaut d'empilement généralisée (*Generalized Stacking Fault Energy* ou GSFE) à partir de la configuration montrée sur la figure II.8. La GSFE est l'énergie totale par unité de surface du système lorsqu'une partie du cristal subit un déplacement par rapport à l'autre partie, correspondant à un cisaillement du cristal. Ce paramètre est important dans l'étude des mécanismes de plasticité dans les matériaux. Il est une mesure du coût énergétique associé à la déformation en cisaillement entre deux plans adjacents dans une direction de glissement et sur un plan de glissement donnés, caractérisant le type de dislocation considéré [143]. Dans notre cas, il permet d'avoir une idée de la pénalité énergétique associée à la présence de dislocations partielles de subsurface et à celle du défaut d'empilement hc. Dans le cas d'une surface non reconstruite, nous avons obtenu la courbe d'énergie en imposant un cisaillement de la couche de surface vis-à-vis du massif suivant l'axe \vec{v} pour effectuer une translation complète du réseau. Le calcul a été effectué avec le potentiel 2nn-MEAM* et comparé au potentiel 2nn-MEAM « classique » et des calculs DFT (Fig.II.10). Le premier maximum local correspond à $\Delta\gamma_{us}$ l'énergie de défaut d'empilement instable, tandis que le minimum d'énergie de la courbe GSFE est l'énergie de défaut d'empilement hc $\Delta\gamma_{hc}$. Le second maximum

correspond au positionnement des atomes de surface juste au-dessus des atomes du massif. Nous pouvons noter que la courbe obtenue avec le potentiel 2nn-MEAM* est en très bon accord avec celle obtenue par les calculs DFT.

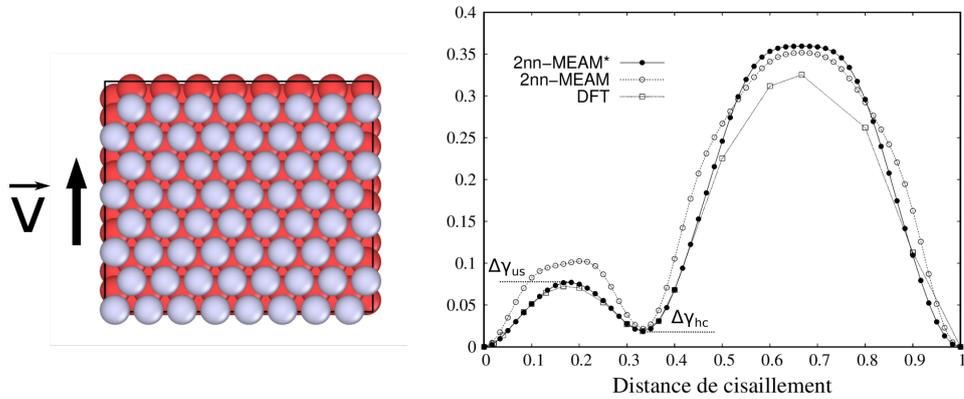


Figure. II.10 – Courbe GSFE pour un déplacement de la couche de surface dans une direction $\langle 112 \rangle$ avec un potentiel 2nn-MEAM [138, 140], le potentiel 2nn-MEAM* de cette étude, comparé à calculs DFT .

Comparaison

Les valeurs obtenues de γ_0 , τ_0 , $\Delta\gamma_{us}$ et $\Delta\gamma_{hc}$ sont reportées dans le tableau II.11 et comparées aux valeurs obtenues avec un potentiel 2nn-MEAM "classique" et par DFT (LDA) [43]. Les valeurs obtenues avec le potentiel 2nn-MEAM* sont en très bon accord avec les valeurs issues des calculs DFT, ce qui permet de valider en partie le potentiel.

	2nn-MEAM	2nn-MEAM*	DFT (LDA)
$\gamma_0(J/m^2)$	0.93	0.95	1.28
$\tau_0(J/m^2)$	1.60	2.79	2.40
$\Delta\gamma_{hc}(mJ/m^2)$	22	19	22
$\Delta\gamma_{us}(mJ/m^2)$	99	77	74

Figure. II.11 – l'énergie de surface γ_0 , contrainte de surface τ_0 , $\Delta\gamma_{hc}$ et $\Delta\gamma_{us}$ (voir texte) de la surface Au(111) non reconstruite en utilisant le potentiel 2nn-MEAM, 2nn-MEAM* et la DFT (LDA) [43].

Pour terminer, nous avons également calculé les constantes élastiques avec les paramètres du potentiel modifié 2nn-MEAM*. Nous avons trouvé que $C_{11} = 203,5$ GPa,

$C_{12} = 169,3$ GPa et $C_{44} = 42,5$ GPa proches de $C_{11} = 201,5$ GPa, $C_{12} = 169,7$ GPa et $C_{44} = 45,4$ GPa données par le potentiel original 2nn-MEAM ainsi que des valeurs expérimentales [144].

II.2.3.4 Analyse

Nous avons modélisé le motif en chevrons à partir de la surface décrite en figure II.6, à laquelle nous avons ajouté un domaine d'orientation différente. La modélisation qui mène à la formation du motif en chevrons sera détaillée dans le chapitre 4. La minimisation du système mène à la formation du motif en chevrons comme l'illustre la figure II.12(a). Ovito¹ [145,146], utilisé pendant cette thèse, est un logiciel permettant de visualiser et d'analyser les données de simulations atomistiques. Il propose un grand nombre d'outils d'analyses de structures, de défauts... Deux des paramètres montrés ici sont le paramètre CA pour *Coordination analysis* (Fig.II.12(a)) et le paramètre CNA pour *Common Neighbor Analysis*(Fig.II.12(b)). Le premier colore les atomes en fonction du nombre de premiers voisins : en rouge les atomes appartenant au massif, en bleu clair les atomes de surface et en bleu foncé les atomes appartenant aux dislocations partielles de Shockley. Ce sont ces derniers qui possèdent la plus faible coordinance. C'est le paramètre que nous utiliserons le plus souvent au cours de cette thèse. Le paramètre CNA permet d'identifier la structure cristalline autour d'un atome et de repérer les différents types d'empilement présent dans le cristal. Sur la figure II.12(b), nous pouvons distinguer les zones d'empilement cfc en vert des zones d'empilement hc en rouge. Nous trouvons en blanc à la fois les atomes de surface et les atomes appartenant aux dislocations partielles de Shockley. L'outil CNA permet de calculer le rapport zone hc/ zone fc de la surface. Celui-ci vaut $\approx 0,7$ conformément à nos observations et à la littérature [28]. Pour terminer sur l'analyse du motif en chevrons obtenue avec le potentiel 2nn-MEAM*, nous avons coloré les atomes en fonction de leur hauteur par rapport à la hauteur des atomes de surface de la zone cfc (Fig.II.12(c)). Nous avons calculé que les atomes en blanc, appartenant aux dislocations partielles de Shockley, sont surélevés d'environ 15 pm, en accord avec nos observations et la littérature [28]. Cette hauteur augmente dans le voisinage des dislocations perçantes (coloration rouge).

1. <https://www.ovito.org/>

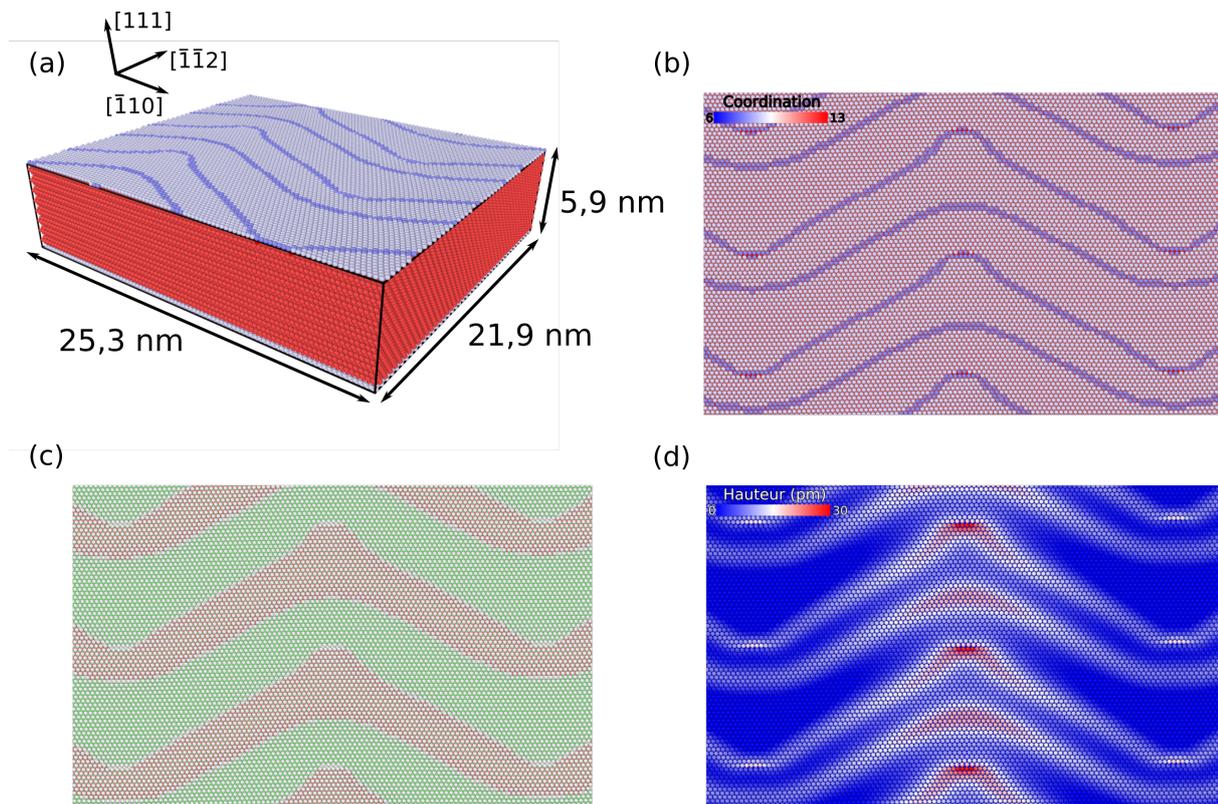


Figure. II.12 – Visualisation de la reconstruction de l'Au(111). (a) vue en perspective et vue de dessus avec (b) Coloration des atomes avec le paramètre CA. (c) Coloration des atomes avec le paramètre CNA : en blanc les atomes de surface, en rouge les atomes empilés hc et en vert les atomes empilés fcc. (d) Les atomes sont colorés en fonction de leur hauteur par rapport à la surface : en bleu, les atomes de surface, en blanc les atomes appartenant aux dislocations partielles et en rouge, ceux des dislocations perçant la surface.

Chapitre III

Interaction entre marches de surface et
reconstruction de l'Au(111)

Sommaire

III.1 Introduction	65
III.2 Influence des marches vicinales	67
III.2.1 Observations STM	67
III.2.2 Modélisation du phénomène à l'échelle atomique	70
III.2.2.1 Élaboration d'un monocristal d'Au(111)	70
III.2.2.2 Introduction de la reconstruction	71
III.2.2.3 Détermination des paramètres géométriques de la re- construction	72
III.2.2.4 Résultats	73
III.2.3 Rôle des contraintes de surface	75
III.2.3.1 Calculs des contraintes de surface	75
III.2.3.2 Étude du champ de déformation induit par la marche	77
III.3 Influence des traces de glissement	78
III.3.1 Observations STM	78
III.3.1.1 Protocole	78
III.3.1.2 Résultats	79
III.3.2 Calculs atomistiques	86
III.3.2.1 Configuration du système	86
III.3.2.2 Influence d'une trace	86
III.3.2.3 Trace avec décrochements	92
III.3.2.4 Relation entre longueur des décrochements et longueur de la reconstruction	97
III.3.2.5 Évolution de l'énergie de surface	99
III.4 Conclusion	101

Ce chapitre se focalise sur l'interaction entre des marches (vicinales, traces de glissement) et la reconstruction de l'Au(111). Dans une première partie, nous rappelons l'état de l'art sur le sujet. Puis, dans une seconde partie, nous présentons une étude sur l'effet des marches vicinales sur la reconstruction. La dernière partie porte sur l'analyse de la surface de l'Au(111) lors d'une déformation plastique par compression.

III.1 Introduction

Même si la reconstruction a fait l'objet de nombreuses études par le passé, peu se sont intéressées à l'influence des marches atomiques sur les chevrons. Deux types de marches sont présents sur les plans {111} des structures cfc : une {100} et l'autre {111}, ces marches étant orientées selon les directions denses $\langle 110 \rangle$. La structure atomique du bord de marche est parfois appelée microfacette [56, 83]. Ces deux types de marches sont représentés en la figure III.1. Dans le cadre du modèle des sphères dures, la marche {100} y est schématisée par un carré, tandis que la marche {111} est schématisée par un triangle (Fig.III.1).

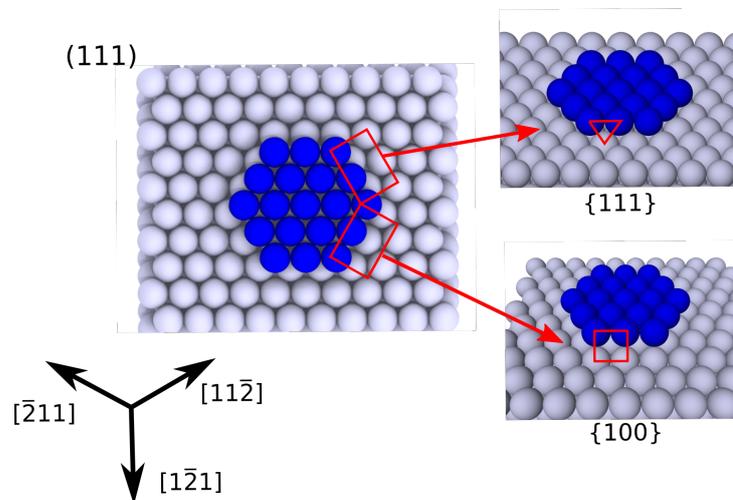


Figure. III.1 – Schéma vue de dessus d'une surface (111) montrant deux couches atomiques et les deux types de marches possibles suivant une direction $\langle 110 \rangle$: l'une présente une microfacette {100} et l'autre {111}.

Il est important de noter que la nature de la microfacette dépend de la direction selon laquelle la marche est observée. En prenant le schéma de la figure III.1, selon la

direction $[11\bar{2}]$, la marche ascendante présente une microfacette de type $\{100\}$, alors que la marche descendante présente une microfacette de type $\{111\}$. Ainsi, deux marches opposées (*i.e.* ascendante ou descendante) le long de la même direction ont une microfacette différente.

Il a été montré par des observations STM que la reconstruction de l'Au(111) ne présente pas la même morphologie en fonction de la nature de la marche avoisinante [56, 83]. Les figures III.2(a) et (b) sont des images STM de la surface reconstruite de l'Au(111) effectuées à température ambiante. Nous pouvons noter la présence de quatre terrasses notées A, B, C et D par ordre croissant de niveaux. La figure III.2 permet d'observer, sur une même image, les deux types de microfacettes. L'orientation des marches est en accord avec le schéma de la figure III.1. Les marches de types $\{111\}$ y sont indiquées par un trait plein, tandis que les marches de types $\{100\}$ sont représentées par un trait discontinu.

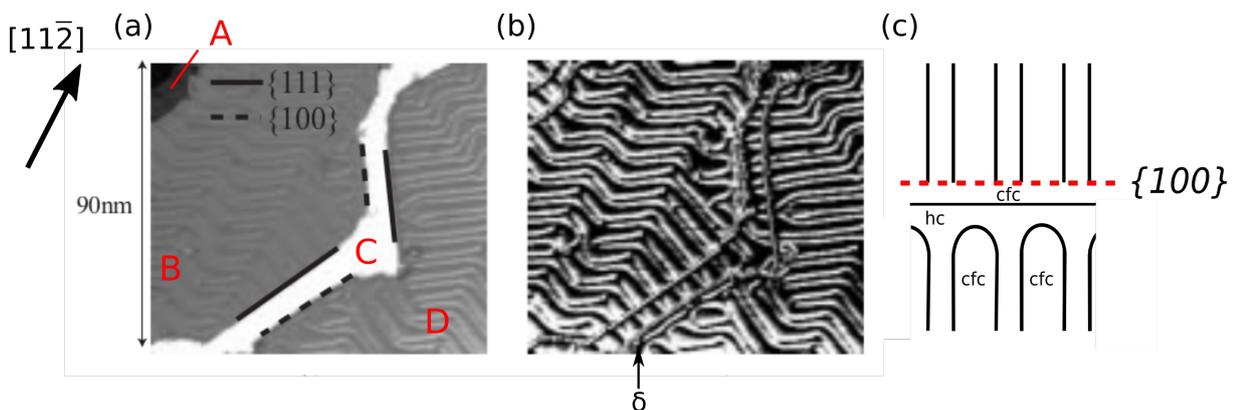


Figure. III.2 – (a) Image STM de la surface de Au(111). Les facettes $\{111\}$ sont indiquées par une ligne pleine et les $\{100\}$ par une ligne pointillée. (b) Zone identique mais les terrasses ont été mises au même niveau afin d'améliorer la visibilité de la reconstruction. L'orientation des marches est en accord avec la figure III.1. δ indique la présence d'une dislocation partielle parallèle au bord de marche. Images issues de [56, 83]. (c) Schéma de la reconstruction au voisinage d'une marche de type $\{100\}$. Les traits noirs représentent les lignes des dislocations partielles.

Repain *et al.* [56, 83] ont mis en évidence que, lorsque les dislocations partielles de surface rencontrent une facette $\{111\}$, elles sont continues d'une terrasse à l'autre et perpendiculaires à la marche. Lorsqu'elles rencontrent une facette $\{100\}$, il n'y a plus continuité des dislocations partielles d'une terrasse à l'autre. Dans ce cas-ci, une

autre structure de la reconstruction est observée. En effet, au voisinage d'une marche présentant une microfacette $\{100\}$, les dislocations partielles se rejoignent et forment un motif en forme de U, que nous avons décrit dans le chapitre I. Enfin, une dislocation partielle parallèle au bord de marche est observée (indiquée par δ sur la Fig.III.2). Ainsi, la zone d'empilement entre la marche et la dislocation partielle qui lui est parallèle est une zone cfc, zone que l'on retrouve aussi à l'intérieur des U (Fig.III.2(c)).

III.2 Influence des marches vicinales

III.2.1 Observations STM

La figure III.3, réalisée à température ambiante, est une image STM caractéristique de la surface de l'Au(111) sur laquelle nous pouvons noter la présence de plusieurs terrasses (au nombre de 7) séparées par des marches vicinales. Les marches sont principalement orientées selon les directions denses $\langle 110 \rangle$. Sur chacune de ces terrasses, nous pouvons observer la reconstruction de surface avec notamment la structure en chevrons clairement visible sur la terrasse notée A.

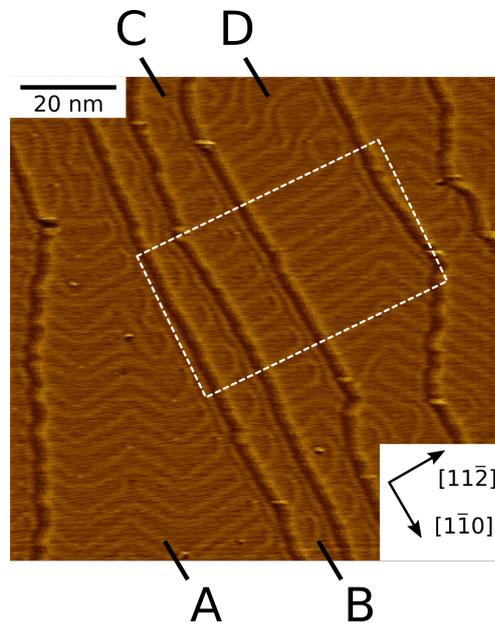


Figure. III.3 – Image STM de la reconstruction à température ambiante. Pour une meilleure visibilité, les terrasses ont été mises au même niveau.

Nous avons focalisé notre attention sur le centre de l'image (cadre blanc). Nous y distinguons trois terrasses, indiquées par les lettres B, C et D par ordre croissant de niveau, sur lesquelles le motif en U est visible. Nous pouvons noter que ces trois terrasses ont des largeurs différentes, *i.e.* la distance entre les deux marches qui la bornent est différente. La terrasse B est moins large que la terrasse C, la terrasse D étant la plus large. Une étude plus attentive montre que la densité de motifs en U varie d'une terrasse à l'autre. En effet, sur une distance de 32 nm selon la direction $[1\bar{1}0]$, nous pouvons dénombrer trois motifs pour la terrasse notée B et quatre pour la terrasse C. Enfin sur la terrasse D, la plus large, les mesures effectuées montrent que la longueur du motif en U selon la direction $[1\bar{1}0]$ est plus petite que celles des terrasses B et C. Il semblerait donc que le nombre de motifs en U soit corrélé à la largeur des terrasses.

Ce comportement est directement confirmé sur la figure III.4. L'image STM montre une terrasse de largeur décroissante suivant la direction $[1\bar{1}0]$. Nous pouvons noter que, lorsque la largeur de la terrasse diminue, les U « s'élargissent » selon la direction $[1\bar{1}0]$. Ainsi, nous pouvons conclure que le motif en U de la reconstruction évolue avec la largeur de terrasse. Il est à noter que ce comportement avait déjà été suggéré dans des études précédentes par Repain *et al.* [56,83].

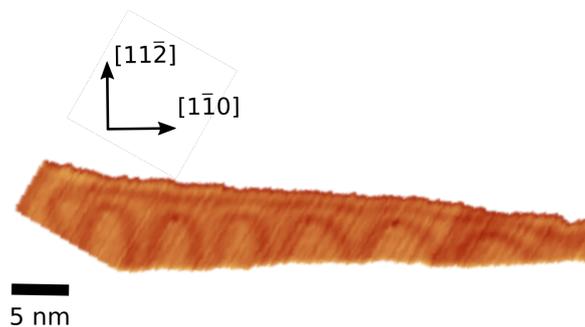


Figure. III.4 – Image STM de la reconstruction à température ambiante. Pour une meilleure visibilité, la terrasse a été isolée et présente une largeur décroissante suivant la direction $[1\bar{1}0]$.

Pour aller plus loin, nous avons cherché à quantifier l'évolution des motifs en U en fonction de la largeur de terrasse. Pour ce faire, nous avons effectué des mesures STM sur les motifs en U en fonction de la largeur des terrasses L . La figure III.5 détaille les paramètres de l'étude. Les zones hc et cfc y sont identifiées et λ désigne la longueur de la reconstruction selon la direction $[1\bar{1}0]$, d la largeur de la zone hc et t la distance entre la dislocation perçant la surface localisée au sommet des U et le bord de marche. Les

résultats obtenus sont reportés dans le graphique en figure III.6.

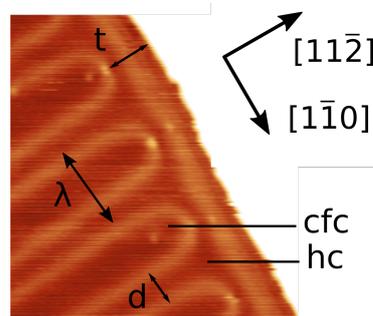


Figure. III.5 – Image STM à température ambiante de la reconstruction à proximité d'un bord de marche. d est la largeur de la zone hc; λ , la longueur de la reconstruction selon $[1\bar{1}0]$ et t , la distance entre la dislocation perçant la surface et le bord de marche.

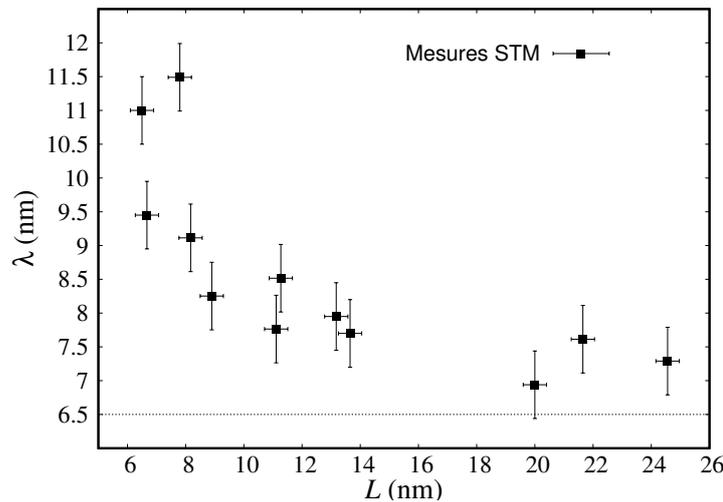


Figure. III.6 – Évolution de λ en fonction de L .

Les mesures STM mettent en évidence que la longueur λ de la reconstruction évolue en fonction de L . Nous pouvons voir que λ augmente lorsque L décroît. *A contrario*, pour des largeurs de terrasses supérieures à 20 nm, λ semble tendre vers une valeur asymptotique. Cette valeur est en bon accord avec la longueur du motif élémentaire de la reconstruction de 6,5 nm mesurée sur de très larges terrasses (> 100 nm). Cette valeur est représentée sur le graphique de la figure III.6 par une ligne pointillée. Cette tendance semble montrer que les marches vicinales n'influencent pas la reconstruction à des distances supérieures à quelques dizaines de nanomètres.

Comme le montre la figure III.5, la reconstruction est une alternance de zones d'empilement cfc et hc. Le graphique III.7 montre que, indépendamment de la valeur de L , la largeur d de la région hc reste constante, avec une valeur moyenne de 2,7 nm. Ainsi, nous pouvons déduire que c'est seulement la zone cfc de la reconstruction qui augmente (diminue), tandis que la largeur de terrasse diminue (augmente). Pour terminer, nous avons trouvé que t ne varie également pas avec L et vaut $3 \pm 0,5$ nm.

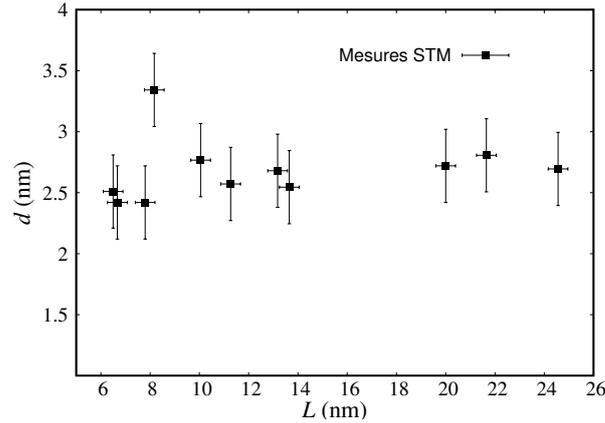


Figure. III.7 – Évolution de d en fonction de L .

En conclusion, nous avons montré expérimentalement que la longueur de la reconstruction λ dépend de la largeur des terrasses L . Quand L augmente, λ diminue et inversement. Ce comportement, déjà suggéré par Repain *et al.* [56, 83], a été quantifié par les mesures STM que nous avons réalisées. L'effet semble cependant disparaître pour $L > 20$ nm. Pour déterminer l'origine de cet effet, nous avons réalisé des simulations atomistiques.

III.2.2 Modélisation du phénomène à l'échelle atomique

III.2.2.1 Élaboration d'un monocristal d'Au(111)

Dans un premier temps, nous avons construit un monocristal d'Au(111) sans reconstruction de surface. Pour ce faire, nous avons répété le motif de deux atomes aux positions réduites $(0, 0, 0)$ et $(0, 5; 0, 5; 0, 5)$, n_u , n_v et n_w fois le long des vecteurs de bases respectivement $\vec{u} = \frac{a_0}{2}[1\bar{1}0]$, $\vec{v} = \frac{a_0}{2}[11\bar{2}]$ et $\vec{w} = \frac{a_0}{2}[011]$, avec a_0 le paramètre de maille de l'Au (Fig.III.8). Les dimensions de la cellule de simulation sont choisies telles que

$\vec{L}_x = n_u \vec{u}$, $\vec{L}_y = n_v \vec{v} + \vec{w}$ et $\vec{L}_z = (n_w + n_{vac}) \vec{w}$, où n_{vac} est l'épaisseur de vide en nombre de couches atomiques. Nous avons considéré des conditions aux limites périodiques suivant \vec{u} , \vec{v} et \vec{w} . Le fait de choisir une direction \vec{L}_y de la cellule de simulation qui n'est pas colinéaire à la direction \vec{v} de construction du cristal conduit, avec les conditions périodiques, à la formation d'une marche monoatomique parallèle à \vec{L}_x . La surface considérée est alors une surface vicinale présentant des marches monoatomiques avec des microfacettes $\{100\}$ et espacées les unes des autres de $L = n_v a_0 \sqrt{6}/2$. Nous avons choisi une épaisseur de vide telle que $n_{vac} = 6$, ce qui est suffisant pour prévenir les éventuelles interactions entre la surface libre et son image. Toutes les simulations ont été réalisées avec $n_w = 20$ couches atomiques d'épaisseur.

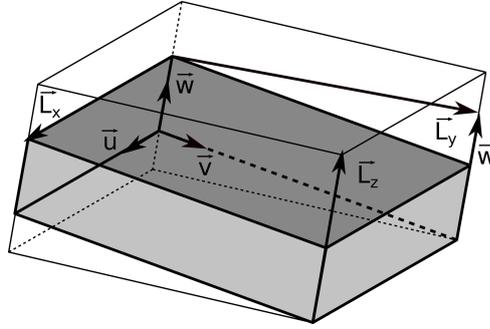


Figure. III.8 – Configuration initiale de la boîte de simulation et description des paramètres utilisés avec $\vec{u} = \frac{a_0}{2} [1\bar{1}0]$, $\vec{v} = \frac{a_0}{2} [11\bar{2}]$ et $\vec{w} = \frac{a_0}{2} [011]$.

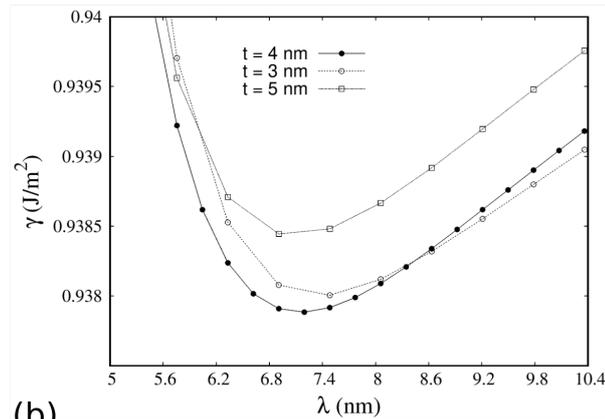
III.2.2.2 Introduction de la reconstruction

Dans un second temps, nous avons introduit les motifs en U de la reconstruction à la surface du monocristal d'au. Pour ce faire, nous avons inséré une dislocation coin parfaite avec un vecteur de Burgers $\frac{1}{2}[\bar{1}10]$ et une ligne de dislocation s'étendant le long de la direction $[11\bar{2}]$ jusqu'à une distance t du bord de marche (Fig.III.9(a)), ce qui revient à introduire une rangée $[11\bar{2}]$ supplémentaire en répétant $(n_u + 1)$ fois le motif de deux atomes (en bleu foncée). Pour terminer, une dislocation partielle de Shockley coin avec un vecteur de Burgers $\frac{1}{6}[11\bar{2}]$ et une ligne s'étendant le long de la direction $[\bar{1}10]$ est introduite entre le bord de marche et la dislocation parfaite (en rouge).

L'énergie a ensuite été minimisée selon la méthode du gradient conjugué afin de relaxer les positions atomiques jusqu'à ce que les forces sur chaque atome soit plus faible

différentes largeur de terrasse. Sur le graphique de la figure III.10(a) est représenté les différentes énergies de surface calculées en fonction de λ , pour un L fixé à 15,8 nm. Nous pouvons noter que l'énergie de surface en fonction de λ est minimisée pour une valeur de $t = 4$ nm.

(a)



(b)

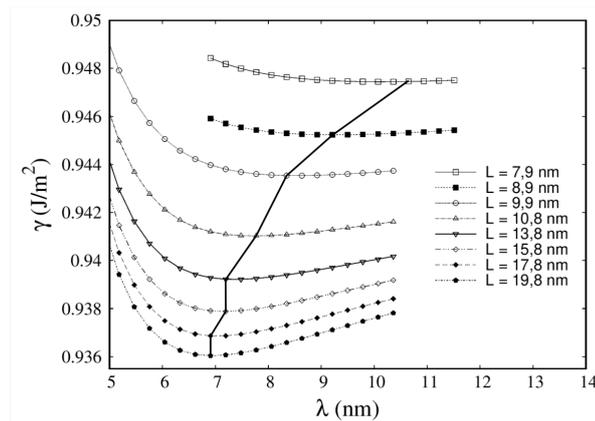


Figure. III.10 – Variation de l'énergie de surface en fonction de λ , pour différentes valeurs (a) de t et (b) de L .

III.2.2.4 Résultats

Puis, pour chaque largeur de terrasse L , nous avons déterminé la valeur de λ correspondant au minimum d'énergie afin de trouver les couples (λ, L) optimaux. Sur le graphique de la figure III.10(b) sont tracées les énergies de surface calculées en fonction de λ . Les couples (λ, L) de minimum d'énergie sont symbolisés par le trait plein.

Une fois ces paramètres fixés, nous avons tracé les évolutions de λ et de d en fonction de L , que nous avons superposées aux données expérimentales obtenues précédemment (Fig.III.11 et Fig.III.12, respectivement).

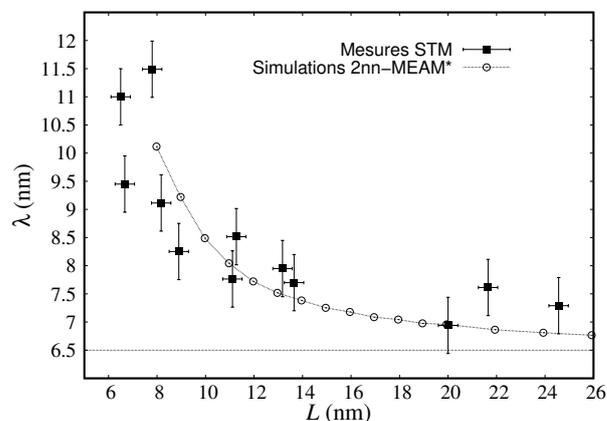


Figure. III.11 – Évolution de λ en fonction de L . Comparaison entre mesures expérimentales et calculs atomistiques.

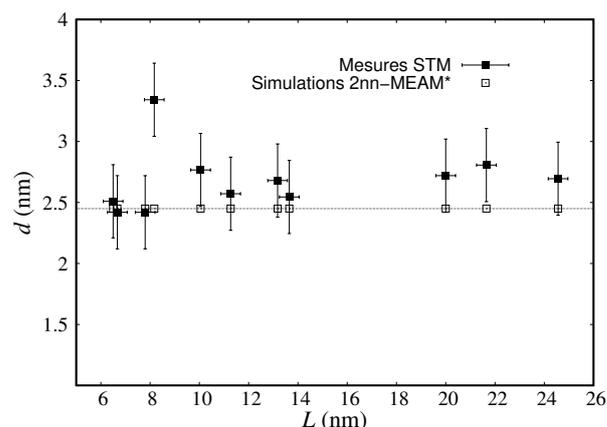


Figure. III.12 – Évolution de d en fonction de L . Comparaison entre mesures expérimentales et calculs atomistiques.

Nous pouvons observer que, d'une part, λ décroît quand L augmente, et d'autre part, que pour des $L > 20$ nm, λ semble tendre vers 6,5 nm, ce qui correspond à la valeur du motif élémentaire mesurée sur de larges terrasses ($L > 100$ nm). L'évolution de λ calculée en fonction de L apparaît ainsi être en très bon accord avec les mesures effectuées par STM. D'autre part, nos simulations atomistiques montrent que, quelle que

soit L , d est constant et égale à 2,45 nm, là aussi très proche des données expérimentales ($\approx 2,7$ nm). Les calculs sur l'évolution de λ en fonction de la largeur L corroborent ainsi les mesures effectuées par STM et confirment que l'influence des marches vicinales est d'autant plus importante que la largeur de terrasse devient petite.

III.2.3 Rôle des contraintes de surface

III.2.3.1 Calculs des contraintes de surface

Il est dorénavant bien établi que la reconstruction permet la relaxation des contraintes de surface de tension [53]. Plus précisément, ces contraintes sont relaxées le long des directions compactes $\langle \bar{1}10 \rangle$. A partir de ce constat, il est intéressant d'étudier comment les contraintes de surface sont relaxées à proximité des marches et de comprendre comment celles-ci influent localement sur la reconstruction.

Nous avons tout d'abord calculé les contraintes de surfaces non reconstruites en fonction de la largeur de terrasse L . La même géométrie que celle décrite précédemment a été utilisée avec $n_u = 4$, $n_w = 20$, et $n_{vac} = 6$. La contrainte de surface τ_{ii} est définie par (cf. Chapitre II) :

$$\tau_{ii} = \frac{1}{S_0} \left(\frac{\partial E_{surf}(\epsilon_{ii})}{\partial \epsilon_{ii}} \right)_{\epsilon_{ii}=0}, \quad (\text{III.1})$$

où ϵ_{ii} sont les composantes diagonales du tenseur 2×2 de déformation avec $i = x$ ou y , $E_{surf} = (E_{tot} - NE_{bulk})/2$ est l'excès d'énergie due à la surface, avec N le nombre d'atomes, E_{tot} l'énergie totale du système considéré, et E_{bulk} l'énergie d'un atome du massif. Pour calculer τ_{ii} , nous devons considérer S_0 l'aire projetée de la surface vicinale sur la surface (111) à $\epsilon_{ii} = 0$, comme le montre le schéma de la figure III.13. Nous obtenons alors $S_0 = \lambda \times L_y^0$ avec $L_y^0 = L - \frac{\sqrt{6}}{12}a_0$. La contrainte de surface a été calculée pour des valeurs de ϵ_{ii} dans l'intervalle $[-3 \cdot 10^{-4}; 3 \cdot 10^{-4}]$.

L'évolution de τ_{xx} et τ_{yy} en fonction de L a été tracée sur la figure III.14. Pour des valeurs de L élevées, il est montré que τ_{xx} et τ_{yy} tendent vers une valeur asymptotique de 2,79 J/m². Cette valeur correspond à la contrainte de surface sans marche. Pour des valeurs de L décroissantes, τ_{xx} et τ_{yy} restent en tension et décroissent, avec $\tau_{xx} > \tau_{yy}$ quelle que soit la valeur de L . Ces résultats confortent l'idée selon laquelle la dépendance de λ avec L a pour origine la relaxation des contraintes de surface de

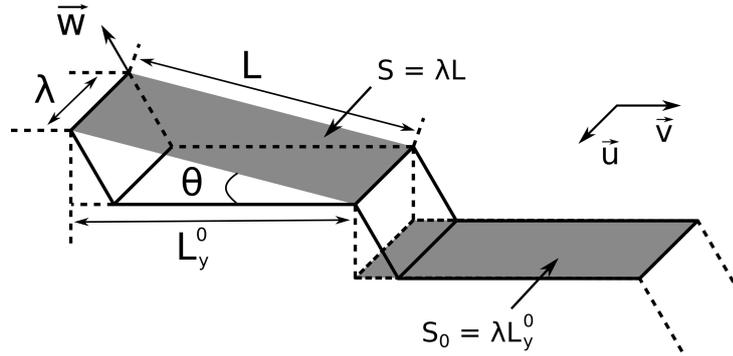


Figure. III.13 – Géométrie d'une surface vicinale.

tension principalement perpendiculaire à la marche.

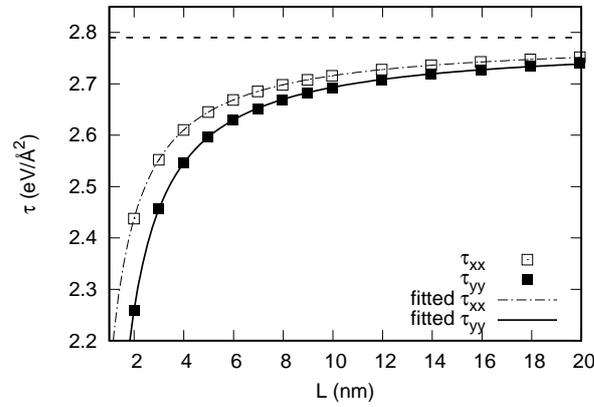


Figure. III.14 – Evolution des contraintes de surface τ_{xx} et τ_{yy} en fonction de la largeur de terrasse L .

Pour aller plus loin, nous avons décomposé la contrainte de surface τ_{ii} , à partir du modèle développé par Salonon *et al* [147], comme la somme de trois contributions :

$$\tau_{ii} = \tau_{ii}^0 + \frac{\beta_{ii}}{L_y^0} + \Gamma_{ii} \frac{h^2}{L_y^0{}^2}, \quad (\text{III.2})$$

où h est la distance entre deux plans atomiques (111) adjacents, τ_{ii}^0 la contrainte de surface (111) ne présentant aucune marche, β_{ii} la contribution d'une marche isolée et Γ_{ii} la contribution des interactions marche/marche. À partir de l'éq.III.2, nous avons ajusté les valeurs de τ_{xx} et τ_{yy} , que nous avons reportées en fonction de ϵ sur le graphique de la figure III.14. Plusieurs points sont à noter. D'une part, nous avons trouvé que

$\tau_{xx}^0 = \tau_{yy}^0 = 2,79 \text{ eV}/\text{\AA}^2$, en accord avec la valeur directement calculée pour une surface (111) sans marche. D'autre part, nous avons calculé la contribution d'une marche et nous avons trouvé que $\beta_{xx} = -0,72 \text{ eV}/\text{\AA}$ et $\beta_{yy} = -0,85 \text{ eV}/\text{\AA}$. β_{xx} et β_{yy} prennent des valeurs négatives, ce qui reflète bien le fait que les marches relaxent en partie les contraintes. De plus, la relaxation des contraintes s'effectue principalement dans la direction perpendiculaire à la marche. Enfin, le calcul de la contribution de l'interaction marche/marche montre qu'elle est négligeable par rapport aux deux autres contributions, en accord avec les calculs effectués par Salanon *et al.* [147]. En effet, nous avons trouvé $0,02 \text{ eV}/\text{\AA}^2$ et $-0,05 \text{ eV}/\text{\AA}^2$ pour Γ_{xx} et Γ_{yy} respectivement. L'ensemble de ces résultats numériques nous montre que la relaxation des contraintes de surface de tension est plus importante quand la largeur de terrasse diminue, ce qui s'explique par l'augmentation du second terme de l'éq.III.2. Nous voyons donc que la contribution d'une marche à la relaxation des contraintes est l'élément qui détermine la longueur de la reconstruction.

III.2.3.2 Étude du champ de déformation induit par la marche

Nous nous sommes intéressés à la relaxation due à la présence d'une marche de type {100}. Pour ce faire, nous avons déterminé la variation du tenseur du champ de déformation à partir de la comparaison de deux configurations relaxées, l'une avec une marche de surface et l'autre sans marche.

Le champ de déformation est calculé avec OVITO et nous fournit des informations sur les déformations locales du réseau induites par la présence d'une marche. Nous avons ainsi trouvé que seulement trois composantes ($\Delta\epsilon_{yy}$, $\Delta\epsilon_{yz}$ et $\Delta\epsilon_{zz}$) du tenseur des déformations sont non nulles. Ces dernières sont maximales au niveau de la couche de surface et à proximité du bord de la marche (Fig.III.15). Non seulement la marche induit une variation de la déformation $\Delta\epsilon_{zz}$ hors plan, mais aussi des variations de déformation $\Delta\epsilon_{yy}$ et $\Delta\epsilon_{yz}$ dans le plan et à proximité de la marche.

À notre connaissance, Li *et al.* [148] ont réalisé la seule tentative pour décrire l'effet des marches dans le cadre de la théorie élastique pour des surfaces vicinales de Cr et d'Au. Ils ont ainsi montré que la contrainte de surface τ_{yy} , perpendiculaire à la marche, est toujours plus faible que la contrainte de surface τ_{xx} le long de la marche, ce qui est en accord avec nos résultats. L'étude du champ de déformation montre que la compo-

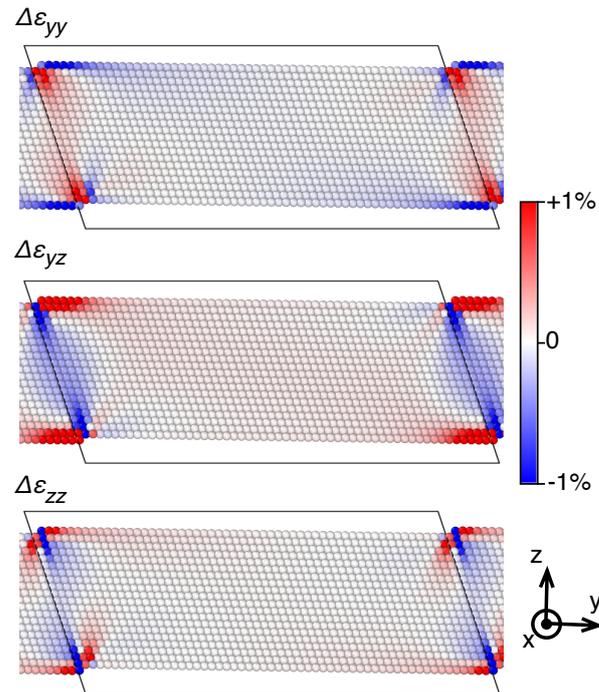


Figure. III.15 – Distribution de la variation de déformation $\Delta\epsilon_{yy}$, $\Delta\epsilon_{yz}$ et $\Delta\epsilon_{zz}$ induite par une marche vicinale, pour une largeur de terrasse de $L = 14\text{nm}$.

sante $\Delta\epsilon_{yy}$ est principalement responsable de la relaxation de τ_{yy} . De plus, les calculs suggèrent que la composante hors plan $\Delta\epsilon_{zz}$, via un couplage élastique transversal avec la composante dans le plan $\Delta\epsilon_{yy}$, est à l'origine de la relaxation de τ_{xx} [149]. Nous pouvons aussi supposer que la relaxation de cisaillement dans le plan $\Delta\epsilon_{yz}$ joue aussi probablement un rôle dans les relaxations des contraintes de surface, comme suggéré par Li *et al.* [148].

III.3 Influence des traces de glissement

III.3.1 Observations STM

III.3.1.1 Protocole

Dans cette partie, le comportement de la reconstruction est étudié *in situ* lors d'essais de compression à température ambiante réalisés avec le dispositif Nano-

plast sur des monocristaux d'Au(111). Le protocole expérimental a été le suivant : nous avons imagé une zone de référence qui présente la reconstruction de surface, puis l'échantillon a été déformé en compression. La principale difficulté de cette expérience consiste à maintenir la zone de référence sous la pointe pendant la sollicitation mécanique. En effet, la déformation n'étant pas exercée de façon totalement symétrique, la zone de référence dérive lors de l'imagerie. Il est donc nécessaire, tout au long de l'expérience, de réajuster le balayage afin de garder la zone d'intérêt sous la pointe. Une solution pour minimiser le problème a été d'effectuer des balayages de $400 \times 400 \text{ nm}^2$, puis de réaliser des zooms de la zone de référence. L'étape suivante a consisté à déformer en compression l'échantillon tout en effectuant un large balayage afin de garder la zone d'intérêt sous la pointe. Dès qu'une trace de glissement émerge, des zooms de la zone sont réalisés et sont comparés avec les images de référence. La reconstruction est ainsi imagée avant et après déformation.

Dans notre étude, les monocristaux d'Au(111) ont été déformés à 300 K par une compression uniaxiale selon la direction $[\bar{1}01]$ (Fig.III.16), avec une vitesse de déformation de $7 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$. Du fait de notre sollicitation mécanique, les systèmes de glissement $1/2[011](11\bar{1})$ et $1/2[110](\bar{1}11)$ sont activés, ces systèmes ayant les facteurs de Schmid les plus élevés ($m = 0,408$)¹. D'un point de vue cristallographique, il est attendu des traces de glissement formant un angle de $\pm 60^\circ$ par rapport à l'axe de compression et orientées selon les directions $[\bar{1}10]$ et $[01\bar{1}]$. Enfin, il a été montré par Brochard *et al.* [151] par des simulations numériques que, dans le cas d'une déformation en compression, les traces de glissement pour un cfc présentaient des microfacettes de type $\{100\}$ ². Pour rappel, la structure $\{100\}$ du bord de marche est visualisée en figure III.1.

III.3.1.2 Résultats

La figure III.17(a) présente une image caractéristique de la surface de l'Au(111). Nous pouvons observer que la surface présente de nombreuses marches vicinales. Si

1. Il existe deux autres systèmes de glissement, également avec un facteur de Schmid de 0,408, qui sont activés : $1/2[1\bar{1}0](11\bar{1})$ et $1/2[0\bar{1}1](\bar{1}11)$. Toutefois, puisque les vecteurs de Burgers de ces systèmes sont dans le plan (111), de leur activation il ne résultera pas de traces de glissement en surface [150].

2. Dans le cas d'une marche de traction, Brochard *et al.* ont montré que la trace de glissement présentaient une microfacette $\{111\}$.

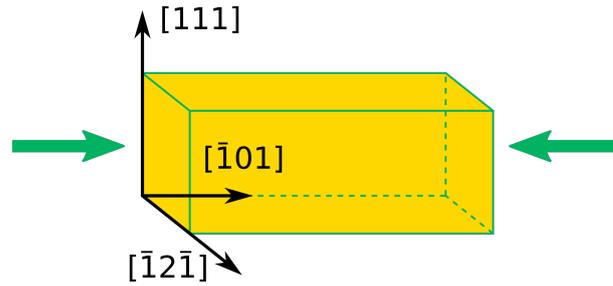


Figure. III.16 – Vue schématique du monocristal d'Au avant déformation. Les flèches donnent la direction de l'axe de compression.

ces marches ne sont pas toutes rectilignes, elles sont principalement alignées dans les directions denses $\langle 110 \rangle$. Ces marches sont toutes monoatomiques, de hauteur 240 ± 10 pm. La même zone, à la même échelle, est visualisée sur la figure III.17(b), après déformation à $\epsilon = 0,25\%$.

Nous pouvons observer la présence d'une trace de glissement, notée T , à la surface. Cette trace de glissement, alignée selon la direction $[\bar{1}10]$, forme un angle de $60 \pm 2^\circ$ avec l'axe de compression, ce qui est en accord avec nos prédictions. Contrairement aux marches vicinales, les traces sont rectilignes à cette échelle. D'un point de vue cristallographique, la hauteur, h , d'une trace élémentaire (une dislocation impliquée) correspond à la composante du vecteur de Burgers \vec{b} perpendiculaire à la surface de normal \vec{n} . Ainsi, avec le paramètre de maille de l'Au $a = 0,407$ nm, h est égale à :

$$h = \vec{b} \cdot \vec{n} = \frac{a}{\sqrt{3}} = 0,235 \text{ nm} \quad (\text{III.3})$$

Cette hauteur théorique est égale à celle d'une marche vicinale observée régulièrement sur les surfaces de types (111). Nous avons tracé, sur un même graphique, les profils expérimentaux obtenus perpendiculairement à une marche vicinale et à une trace de glissement (Fig.III.17(c)). Nous avons noté que chaque trace n'est liée qu'à l'émergence d'une seule dislocation [152] et nous avons mesuré une hauteur de 240 ± 10 pm, proche de la valeur attendue et similaire à la hauteur d'une marche vicinale. La courbe contrainte/déformation associée à la sollicitation mécanique par compression est montrée sur la figure III.18. L'émergence de la trace de glissement s'est produite lors de la déformation plastique à $\epsilon = 0,25\%$, ce qui correspond à une contrainte σ de 5,8 MPa.

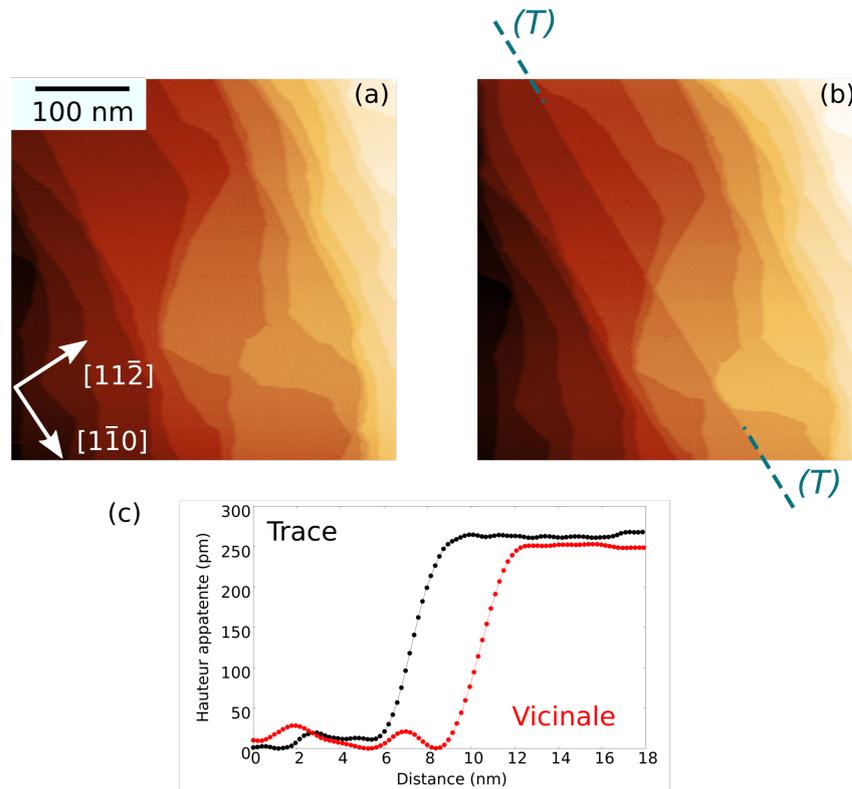


Figure. III.17 – Images STM de la surface de l’Au(111) (a) avant déformation et (b) après compression suivant la direction $[1\bar{1}0]$ à température ambiante ($\epsilon = 0,25\%$, $\sigma = 5,8\text{ MPa}$). L’émergence d’une trace de glissement est symbolisée par une ligne en tirets. (c) Profils expérimentaux caractéristiques obtenus perpendiculairement à une marche vicinale et à une trace de glissement.

Le schéma de la figure III.19 montre le monocristal d’Au(111) après l’émergence d’une trace de glissement à la surface. Le passage de la dislocation à travers le massif provoque le cisaillement du monocristal. Le déplacement d’une partie du monocristal par rapport à l’autre de seulement quelques centaines de picomètres est ainsi perceptible sur la figure III.17(b).

L’image STM de la figure III.20 est un zoom de la zone précédente (Fig.III.17). Une ligne en pointillé a été superposée en figure III.20(a) pour mettre en évidence l’évolution des chevrons avant (a) et après (b) l’apparition de la trace de glissement. Sur la figure III.20(a), nous pouvons voir trois marches vicinales, notées V_1 , V_2 et V_3 et sur la plus grande terrasse, nous distinguons le motif en chevrons. En comparant la figure III.20(a) et figure III.20(b), les observations STM montrent qu’il n’y a plus de conti-

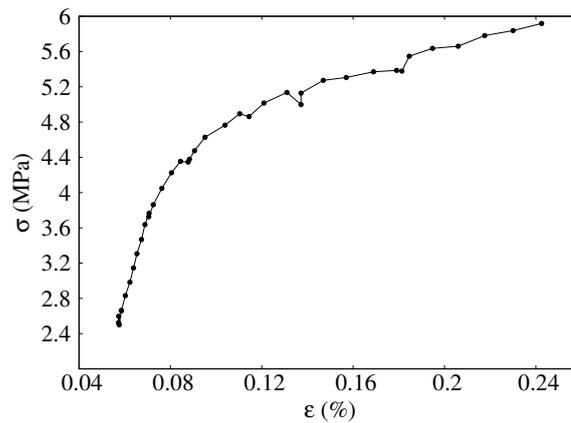


Figure. III.18 – courbe contrainte/déformation lors de la sollicitation mécanique par compression. Le fait que la courbe ne commence pas à 0 est inhérent à la mise en compression initiale réalisée avec les piézoélectriques.

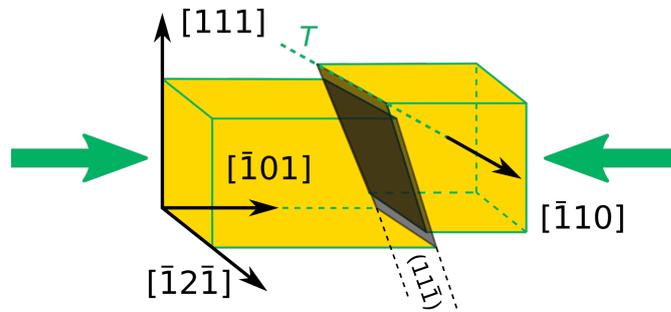


Figure. III.19 – Vue schématique de l'échantillon d'Au après émergence d'une trace de glissement T. Les flèches donnent la direction de l'axe de compression.

nuité des dislocations partielles de surface d'une terrasse à l'autre. Une inspection plus détaillée met en évidence que seules les dislocations partielles de la terrasse inférieure et proches de la trace de glissement sont modifiées. Pour une meilleure visualisation du phénomène, les images STM de la figure III.20(c) et (d) ont été tournée de 60° pour positionner horizontalement la trace de glissement. Les images expérimentales montrent une réorganisation de la reconstruction en un motif en forme de U, mis en évidence sur l'encart de la figure III.20(d). Cette structure est régulièrement observée lors d'investigations de la surface de l'Au(111) (§III.2.1). De plus, nous pouvons visualiser une dislocation partielle alignée parallèlement à la trace de glissement (indiquée par δ sur la figure III.20(d)). Les schémas de la figure III.20(e)-(f) résument nos observations expérimentales où nous observons bien les motifs en U auxquels est associée

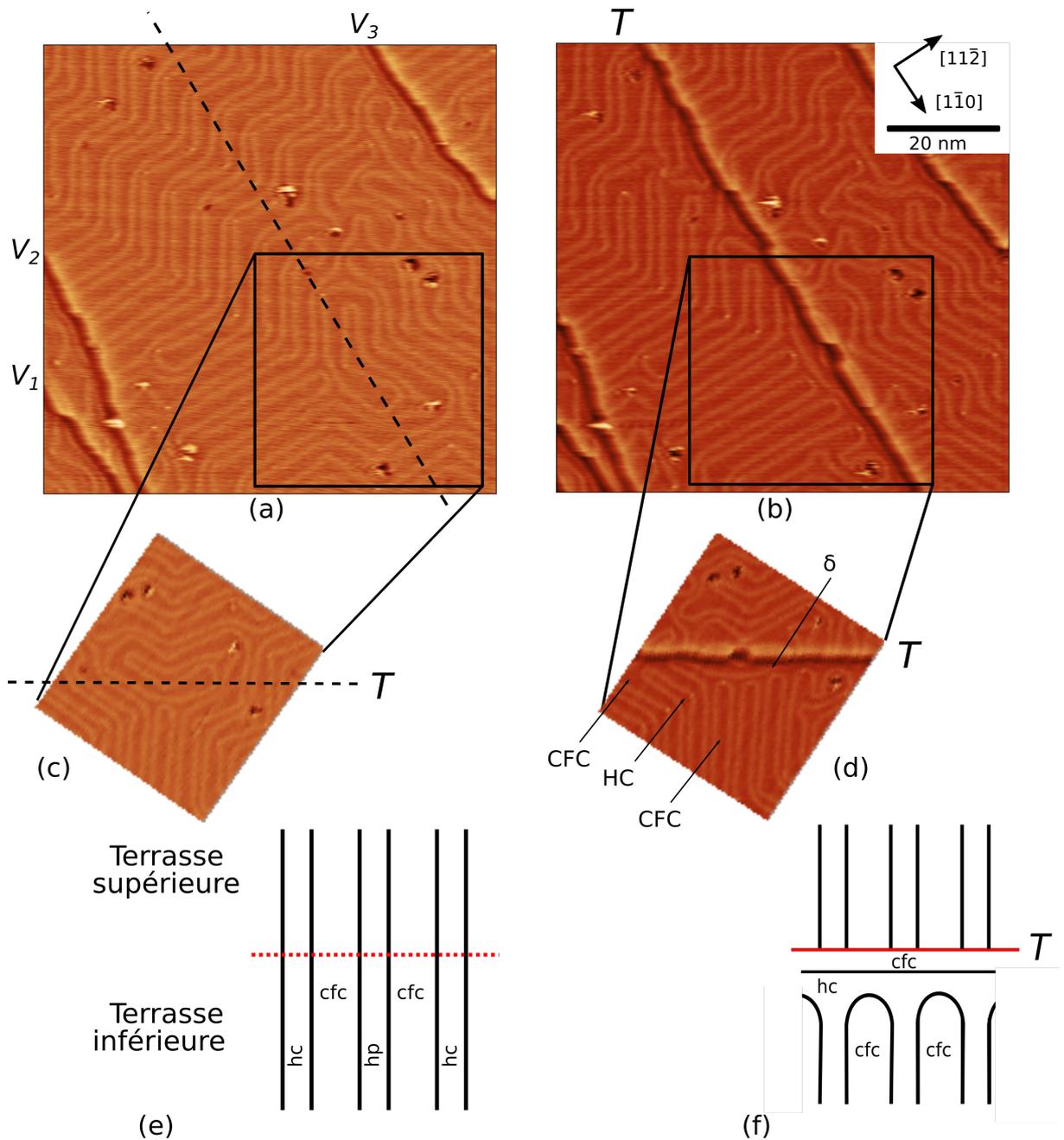


Figure. III.20 – Images STM de la surface Au(111) : (a) avant et (b) après l'émergence d'une trace de glissement T à $\sigma = 25,8 \text{ MPa}$ et $\epsilon = 0,25 \%$. Le trait discontinu matérialise la trace de glissement. Les images (c) et (d) ont été tournées de 60° et correspondent aux zones encadrées des images (a) et (b). Les terrasses ont été égalisées au même niveau par le traitement d'images. Schéma de la reconstruction (e) avant et (f) après l'émergence de la trace.

une dislocation partielle parallèle à la trace.

Toutefois, la reconstruction ne présente pas toujours la configuration en forme de U décrite précédemment. C'est par exemple le cas lorsque la trace de glissement n'est pas perpendiculaire à la reconstruction (Fig.III.21). Si nous pouvons noter que les dislocations partielles ne sont plus continues d'une terrasse à l'autre, les observations suggèrent que les dislocations partielles se ferment sur la zone hc (Fig.III.21(b)) et, comme dans le cas du motif en U, nous retrouvons la zone cfc au bord de la trace, sans observer de dislocations partielles parallèles au bord de la trace. Dans tous les cas, la zone hc n'est plus en contact avec le bord de la trace. Il est fort probable que la faible valeur de la contrainte de 5,8 MPa soit négligeable par rapport à la contrainte locale induite par la trace de glissement. C'est donc certainement cette dernière qui est responsable de la modification de la reconstruction en un motif en forme de U.

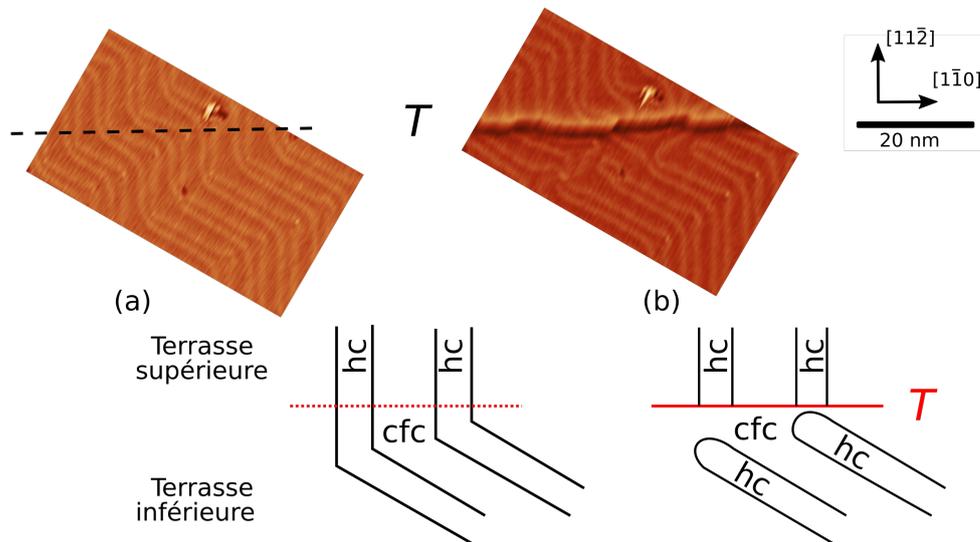


Figure. III.21 – Images STM et description schématique de la réorganisation des dislocations partielles (a) avant et (b) après l'application de la déformation conduisant à l'émergence d'une trace de glissement représentée par la ligne en pointillé.

Des investigations plus détaillées révèlent que la trace de glissement qui paraissait rectiligne à grande échelle ne l'est plus à petite échelle. Comme le montre la figure III.22(a), la trace de glissement présente ce que nous nommons des décrochements, notés K_1 et K_2 , à l'échelle atomique. Ces décrochements ont des dimensions de quelques nanomètres. Une observation plus détaillée du décrochement K_1 semble

nous montrer une continuité des dislocations partielles d'une terrasse à l'autre au niveau des bords intérieurs du décrochement (cf. Fig.III.21(b)). De plus, la structure atomique de K_1 suggère la présence de facettes $\{111\}$ sur les bords intérieurs du décrochement, comme l'illustre le schéma de la figure III.22(b). Les études menées par Repain *et al.* [56, 83] ont montré que les dislocations partielles étaient continues d'une terrasse à l'autre dans le cas d'une facette $\{111\}$. Ceci pourrait expliquer pourquoi il y a continuité des dislocations partielles au niveau des bords du décrochement K_1 .

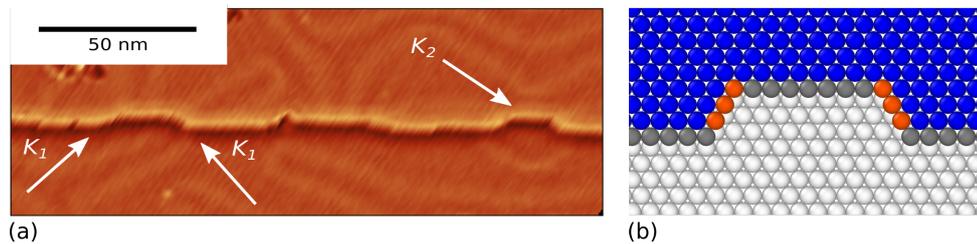


Figure. III.22 – (a) Image STM d'une trace de glissement. Les décrochements sont notés K_1 et K_2 . (b) Schéma de la structure atomique du décrochement K_1 , sans reconstruction. Les atomes gris représentent la facette $\{100\}$, tandis que les atomes oranges la facette $\{111\}$, les atomes blancs et bleus correspondent respectivement à ceux des terrasses inférieure et supérieure.

En conclusion, nos observations STM ont mis en évidence, pour la première fois à notre connaissance, l'influence directe de l'émergence de traces de glissement sur la reconstruction de l'Au(111). Le champ de contrainte généré par la trace est à l'origine d'une réorganisation de la reconstruction. Il n'y a plus de continuité des dislocations partielles d'une terrasse à l'autre. Ces dernières, présentes au niveau de la terrasse inférieure, se connectent par paires pour former des structures en U et deux cas se présentent suivant leur orientation. Soit les dislocations partielles sont initialement perpendiculaires à la trace et alors elles se ferment sur la zone cfc avec la formation d'une dislocation partielle parallèle au bord de trace (ce motif étant régulièrement observé sur les images STM de la surface). Soit elles sont orientées à 60° et alors, elles se ferment sur la zone hc, et dans ce cas aussi, la zone cfc est également la zone à proximité du bord de trace. Enfin, une analyse plus fine des traces de glissement met en évidence la présence de décrochements, ce qui pose la question de savoir si ces derniers sont liés à la réorganisation de la reconstruction observée expérimentalement.

III.3.2 Calculs atomistiques

III.3.2.1 Configuration du système

Nous avons réalisé des simulations à partir de la même configuration que pour l'étude de l'influence des marches vicinales sur la reconstruction (Fig.III.8(b)). Le système construit consiste en un monocristal d'Au(111) présentant une marche monoatomique orientée le long de la direction $[1\bar{1}0]$, dont la microfacette est de type $\{100\}$. La marche peut donc être considérée comme étant le résultat de l'émergence d'une seule dislocation à la surface avec un vecteur de Burgers $\frac{a_0}{2}[011]$ glissant dans le plan $(11\bar{1})$. Dans cette étude, la dislocation coin parfaite de vecteur de burgers $\frac{a_0}{2}[\bar{1}10]$ de la reconstruction s'étend sur la totalité de la terrasse le long de la direction $[11\bar{2}]$ (Fig.III.23). Pour rappel, dans les simulations, nous avons fixé le nombre de couche (111) à $n_w = 30$. $\lambda = n_u a_0 \sqrt{2}/2$ et $L = n_v a_0 \sqrt{6}/2$, correspondant à la longueur de la reconstruction et la largeur des terrasses respectivement, ont ainsi été choisies suivant la relation déterminée expérimentalement et numériquement entre λ et L dans l'étude précédente (voir le graphique de la figure III.11). Dans la suite, l'énergie du système a été relaxée selon la méthode du gradient conjugué afin de relaxer les positions atomiques jusqu'à ce que les forces sur chaque atome soit plus faible que 10^{-5} eV/Å.

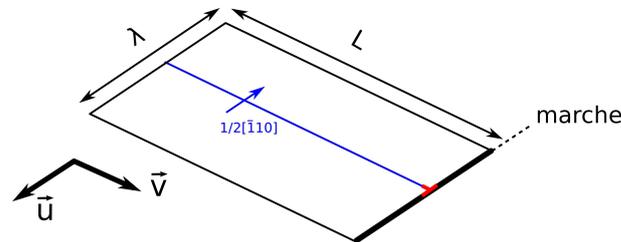


Figure. III.23 – Schéma de la surface après introduction de la dislocation parfaite de la reconstruction.

III.3.2.2 Influence d'une trace

La figure III.24 montre l'influence d'une trace de glissement sur la reconstruction pour une longueur de la reconstruction $\lambda = 7,7$ nm et une largeur de terrasse de $L = 12$ nm. Dans la suite de l'étude, nous nous référerons au tétraèdre de Thompson de la figure III.24 pour décrire l'évolution des dislocations. La figure III.24(a) qui

montre la surface du monocristal d'au(111), après minimisation de l'énergie, met en évidence les dislocations partielles de Shockley δB et $A\delta$ de vecteurs de Burgers $\frac{1}{6}[\bar{2}11]$ et $\frac{1}{6}[\bar{1}2\bar{1}]$ respectivement, avant l'introduction de la trace de glissement. Ces dislocations partielles correspondent à la transition entre les zones d'empilement cfc et hc. La figure III.24(b) montre la surface après l'introduction d'une trace de glissement et après la relaxation du système. Nous pouvons observer que l'émergence de la trace entraîne un rétrécissement de la zone hc près de la trace de glissement. Loin de celle-ci, nous avons mesuré une valeur de 2,45 nm qui correspond aux valeurs trouvées sur une surface sans marche (Fig.III.24(a)).

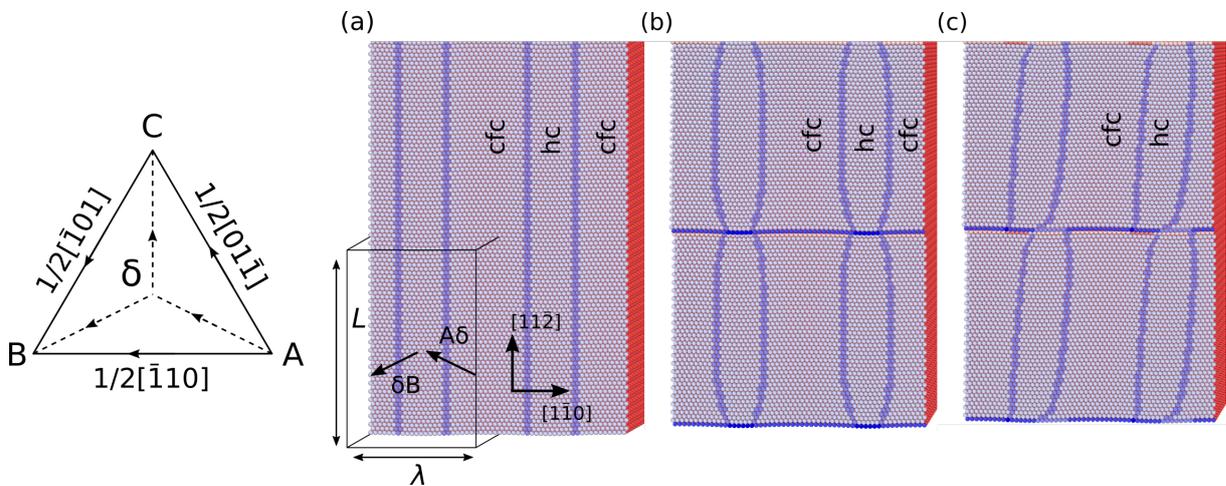


Figure. III.24 – Vues de dessus de la surface de l'au(111). (a) Configuration du système avant l'introduction d'une trace, (b) après la création de la trace et minimisation de l'énergie, (c) après recuit à 300 K et minimisation de l'énergie. Les atomes sont colorés selon leur nombre de premiers voisins : rouge pour les atomes du massif, bleu clair pour les atomes de la surface (111), bleu pour les atomes appartenant aux lignes de dislocations partielles et bleus foncés pour les atomes localisés sur le bord de marche. λ , longueur de la reconstruction et L , largeur de terrasse sont indiquées. Les vecteurs de Burgers sont notés selon le tétraèdre de Thompson.

La figure III.24(c) montre la surface après un recuit à 300 K pendant 200 ps, suivi d'une minimisation de l'énergie. Nous pouvons remarquer que les dislocations partielles des terrasses inférieure et supérieure à proximité de la trace se sont déplacées le long de la direction $[1\bar{1}0]$. La zone d'empilement hc de la terrasse inférieure n'est plus en vis-à-vis de celle de la terrasse supérieure. En effet, les zones hc sont dorénavant en vis à vis de zones cfc. Cette nouvelle configuration du système mène à une dimi-

nution de l'énergie d'approximativement 0,5 eV par rapport à celle visualisée en figure III.24(b).

En comparant la figure III.24(b) et figure III.24(c), nous avons remarqué que la trace ne présente plus la même structure atomique. La figure III.25 est une image de la trace (a) avant et (b) après recuit à 300 K. Après la première minimisation, la trace arbore une facette de type $\{100\}$ sur toute sa longueur à l'endroit où les atomes sont colorés en gris sur la figure III.25(a). Tandis qu'après le recuit, la structure atomique de la trace consiste en une alternance de facettes de types $\{100\}$ (atomes en gris) et $\{111\}$ (atomes en blanc), comme le montre la figure III.25(b). De façon plus détaillée, lorsque deux zones cfc sont en face l'une de l'autre, nous observons la présence d'une facette $\{100\}$ (atomes en gris), tandis que lorsque une zone cfc (ou hc) est en vis à vis d'une zone hc (ou cfc respectivement), nous observons une facette $\{111\}$ (atomes en blanc).

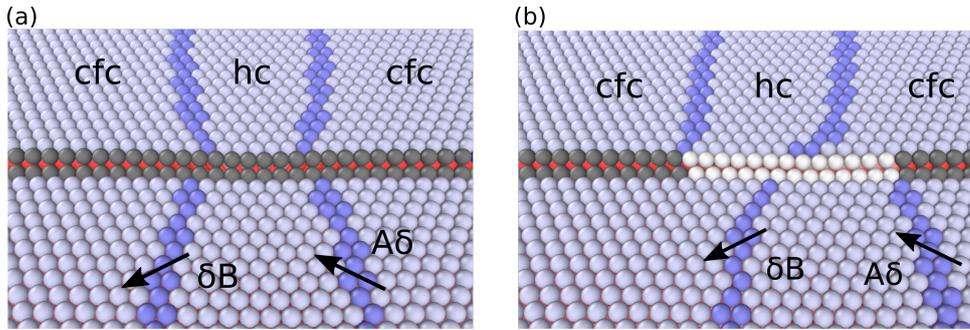


Figure. III.25 – Images de la surface de l'Au(111). Vue en perspective du bord de la trace (a) après la première de minimisation et (b) après recuit et minimisation de l'énergie. Les atomes en gris et en blanc correspondent aux facettes de types $\{100\}$ et $\{111\}$ respectivement.

Afin d'évaluer l'énergie libérée par le changement de facette de la trace, nous nous sommes penchés sur les énergies des marches de types $\{100\}$ et $\{111\}$. Pour ce faire, nous avons considéré une surface non reconstruite avec marche atomique alignée le long de la direction $[1\bar{1}0]$. L'énergie de marche η peut être considérée comme l'énergie d'excès par rapport à l'énergie d'une surface sans marche. En se basant sur les travaux de Vitos *et al.* [153], elle est définie par unité de longueur comme :

$$\eta = \gamma L - \gamma_0 L_y^0, \quad (\text{III.4})$$

où γ_0 et γ sont les énergies de la surface sans marche et de la surface vicinale respec-

tivement, L est la distance entre deux marches successives de la surface vicinale et $L_y^0 = L - \frac{\sqrt{6}}{12}a_0$ est la projection de L sur la surface (111) (cf. Fig.III.13). À partir de l'éq.III.4, nous avons ainsi calculé que l'énergie $\eta_{\{100\}}$ de la marche de type $\{100\}$ est égale à $0,081 \text{ eV}/\text{Å}$, tandis que l'énergie $\eta_{\{111\}}$ de la marche de type $\{111\}$ est égale à $0,067 \text{ eV}/\text{Å}$. L'énergie d'une marche de type $\{111\}$ est donc plus faible d'environ 20 % que celle d'une marche de type $\{100\}$, ce qui est en accord avec la littérature [154–156]. Ainsi, la variation d'énergie due à la transition d'une portion de longueur l d'une marche de type $\{100\}$ à une marche de type $\{111\}$ s'écrit :

$$\Delta E = l(\eta_{\{111\}} - \eta_{\{100\}}), \quad (\text{III.5})$$

où $l = n \times a_0 \frac{\sqrt{2}}{2}$, avec $n = 13$ le nombre d'atomes impliqués dans la modification visualisée en figure III.25, ce qui mène à une valeur de ΔE approximativement égale à $-0,54 \text{ eV}$, c'est-à-dire proche de la différence d'énergie annoncée précédemment. Cela démontre que le changement de configuration des dislocations partielles, observé entre la Fig.III.24(b) et la (c), et, par conséquent, la baisse d'énergie qui y est associée, résulte de la modification de la structure atomique de la trace, caractérisée par un changement local de facette.

La figure III.26(a) est une vue de côté du monocristal d'Au(111) après le recuit qui montre le positionnement de la couche reconstruite (atomes en bleu clair de la terrasse inférieure) vis-à-vis de la couche du massif non reconstruite (atomes en rouge). La figure III.26(b) est une vue de dessus de la figure III.25(a) dont les atomes de la terrasse supérieure ont été supprimés. Nous pouvons observer la présence d'une zone dilatée entre une couche non reconstruite (atomes en rouge) et la surface reconstruite (atomes en bleu et bleu clair), cette dernière possédant un plan supplémentaire comme le démontre le circuit de Burgers. La contraction de la zone hc mentionnée précédemment y est également visible.

Ces observations présentent des similarités avec celles réalisées par Argon *et al.* [157]. À partir d'un modèle de sphères dures, Argon *et al.* ont étudié la configuration d'un cran étendu unitaire sur une dislocation coin dissociée dans le massif pour des cristaux d'empilement cfc. Un cran est le résultat de la rencontre entre deux dislocations glissant dans des plans différents [61], comme l'illustre la figure III.27(a). Le

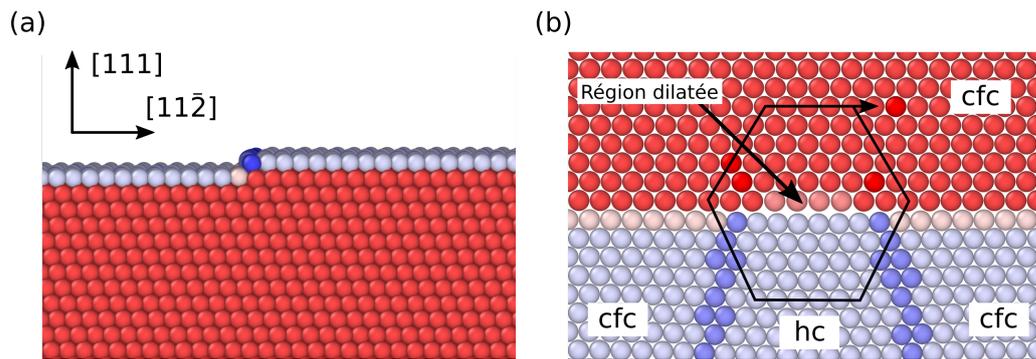


Figure. III.26 – Images de la surface (111) de l'Au : (a) Vue de côté. (b) vue de dessus. Les atomes de la terrasse supérieure ont été supprimés ainsi que les atomes sous-jacents.

glissement des deux dislocations dans leur plan respectif mène à la formation du cran PP' (Fig.III.27(a)). Le cran est qualifié d'unitaire lorsque la longueur de ce dernier correspond au passage d'une dislocation. Cependant, dans notre cas, la configuration est plus complexe. La dislocation AB de la reconstruction de surface est dissociée en deux dislocations partielles de Shockley ($A\delta$ et δB) dans le plan (111). L'intersection d'une dislocation $a_0/2[011]$, provenant du massif et émergeant à la surface pour former la trace de glissement, avec les dislocations partielles de Schockley $A\delta$ et δB) mène alors à la formation d'un cran unitaire aigu [60] (Fig.III.27(b)). Les flèches indiquent la direction des lignes des dislocations. Ce cran (PP'), de vecteur de Burgers AB, se dissocie dans le plan (111) (qui correspond au plan de glissement de la dislocation à l'origine de la trace, en couleur jaune sur le schéma) en deux dislocations partielles de Shockley $A\gamma$ et γB pour donner un cran étendu (PP'QQ'). Dans notre cas, la rencontre entre la dislocation à l'origine de la trace de glissement et la dislocation parfaite dissociée de la reconstruction mène alors à la formation d'un cran étendu unitaire.

Argon *et al.* [157] ont notamment montré que le cran était la cause d'une dilatation du cristal à proximité de celui-ci. Ils ont ainsi mis en évidence la présence d'une zone dilatée le long de la ligne QQ' des dislocations ($\delta\gamma$) de type stair-rod. Il résulte que la présence d'une telle zone a pour conséquence le resserrement de la zone hc à proximité de la trace, ce qui corrobore nos simulations (Fig.III.25). Toutefois, nos simulations semblent suggérer que la présence d'une surface a une forte influence sur la configuration crantée. En effet, nous avons observé des changements significatifs après le recuit qui se traduisent par un déplacement des dislocations partielles selon la direction $[1\bar{1}0]$

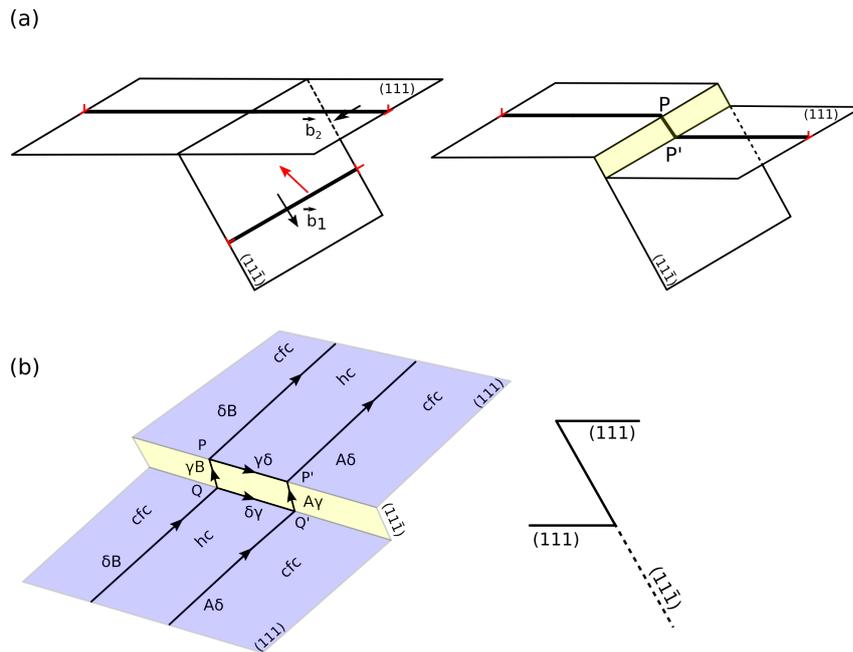


Figure. III.27 – (a) Schéma de formation d'un cran par la rencontre de deux dislocations coins glissant dans deux plans $\{111\}$. Les flèches noires représentent leur vecteur de Burgers et la rouge la direction de glissement. (b) À gauche, formation d'un cran étendu dans le cas d'une dislocation coin dissociée en partielles de Shockley et à droite vue de côté.

et par un changement locale de facette (Fig.III.25(b)).

La présence d'une zone dilatée a une autre conséquence sur la trace. Sur la figure III.28 est présentée la variation relative de hauteur de la trace de glissement (Fig.III.25(b)) le long de la direction $[1\bar{1}0]$ en fonction de la position des atomes proche du cran étendu. Nous avons soustrait la variation sur la hauteur h_t calculée loin du cran étendu et égale à la hauteur d'une marche atomique. Chaque point, noir ou blanc, correspond à un atome du bord de marches et est coloré selon la facette $\{100\}$ ou $\{111\}$ respectivement (cf Fig.III.25(b)). Nous remarquons que la hauteur n'est plus constante à travers le cran. En effet, nous pouvons voir une augmentation de la hauteur d'environ 5% quand une zone hc de la terrasse supérieure rencontre une zone cfc de la terrasse inférieure. À l'inverse, nous observons une diminution significative d'approximativement 15% lorsque la zone cfc de la terrasse supérieure rencontre une zone hc de la terrasse inférieure. Ainsi, la hauteur de la trace est localement plus faible au niveau du cran à cause de la présence d'une zone dilatée.

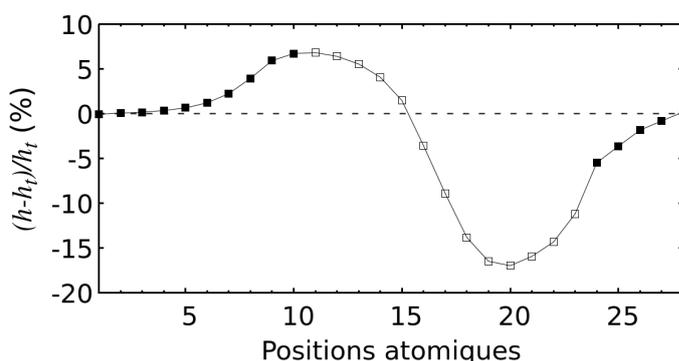


Figure. III.28 – Variation relative de la hauteur de la trace de glissement en fonction de la position atomique proche du cran étendu. h_t la hauteur d'une trace, loin du cran.

Toutefois, la configuration obtenue après l'apparition d'une trace de glissement reste différente des observations expérimentales pour lesquelles nous avons identifié des motifs en forme de U. Il est important de noter que nous avons réalisé des simulations à haute température (jusqu'à 500 K pendant 500 ps) sans que nous n'observions de modifications notables de la reconstruction. Ces mêmes observations expérimentales ont mis en évidence que la trace de glissement n'était pas rectiligne, mais présentait des décrochements, ce qui n'est, de toute évidence, pas le cas dans nos calculs atomistiques. Ainsi, la question de savoir s'il existe une corrélation entre les décrochements et la formation du motif en U reste à ce stade en suspens.

III.3.2.3 Trace avec décrochements

Nous sommes alors revenus à la configuration de la figure III.24(c). Notre démarche a été de déplacer verticalement des atomes de la trace, qui sont les plus proches du plan sous-jacent, à un site voisin dans la région dilatée du cran étendu. Ces atomes sont ceux dont la variation de hauteur est la plus importante (cf. Fig.III.28) et donc les plus bas de la trace. Nous faisons l'hypothèse que les atomes sélectionnés sont les plus favorables à un déplacement d'une centaine de picomètre. L'idée est de reproduire un des processus de diffusion qui doit être impliqué dans la formation des décrochements. Nous avons commencé par déplacer un, deux, trois puis quatre atomes. Pour chaque déplacement, une minimisation de l'énergie a été réalisée afin de vérifier la stabilité de la configuration. Nous avons ainsi trouvé qu'un minimum de quatre atomes est

nécessaire pour initier la formation du décrochements. Nous avons remarqué que, pour moins de quatre atomes déplacés dans la région dilatée, la procédure de minimisation montrait que la configuration n'était pas stable et les atomes sélectionnés se plaçaient de nouveau au bord de la trace. La FigIII.29 montre la configuration de la surface de l'Au(111) après le déplacement de quatre atomes et une minimisation de l'énergie.

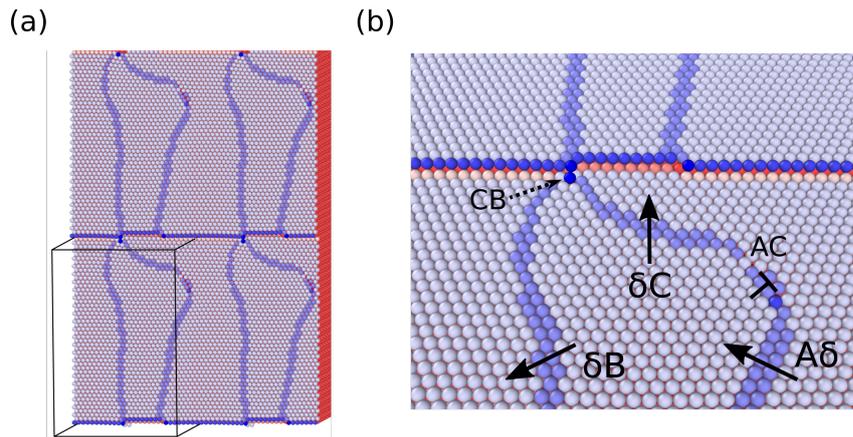


Figure. III.29 – Images de la surface de l'Au(111) (a) vue de dessus et (b) vue de perspective, après le déplacement d'atomes et la minimisation de l'énergie. Les atomes sont colorés selon leurs nombres de premiers voisins comme précédemment.

Les simulations ont montré que, pendant le processus de minimisation, cinq atomes supplémentaires se déplacent de la trace vers la région dilatée pour que le système trouve un minimum d'énergie et que le décrochement ainsi créé soit stable. La formation du décrochement s'accompagne de l'émission d'une dislocation AC de vecteur de Burgers $\vec{b} = \frac{1}{2}[01\bar{1}]$ laissant épinglée une dislocation CB de vecteur de Burgers $\vec{b} = \frac{1}{2}[\bar{1}01]$ à la trace de glissement. Le cœur de la dislocation CB est compact parce qu'il ne peut pas se dissocier ou s'étendre dans le cran. Les dislocations AC et CB sont connectées par une dislocation partielle de surface δC . D'un point de vue énergétique, l'énergie de la configuration montrée en FigIII.29 est plus faible que celle avant la formation du décrochement (Fig.III.24c) d'approximativement 0,2 eV. Nous pouvons par ailleurs noter que cette configuration présente des similitudes avec nos observations STM (à droite sur la Fig.III.21).

Nous avons ensuite recuit à 300 K la nouvelle configuration en effectuant une dynamique moléculaire pendant 200 ps. La figure III.30 montre un ensemble d'instan-

tanés extraits de la simulation en dynamique moléculaire pour différents temps. La température d'équilibre du système à 300 K est stabilisée après 2 ps. Pendant ces 2 ps, aucune modification de la reconstruction n'a été observée. Nous pouvons observer que la dislocation CB se détache de la trace sous l'effet de la température (cf. carré en pointillé sur la Fig.III.30(a-b)). La dislocation CB se déplace ensuite le long de sa direction de glissement $[\bar{1}01]$ et est attirée par la dislocation AC (cf. carrée en pointillé en Fig.III.30(c-d)). Finalement, les cœurs des deux dislocations se recombinaient au point d'intersection de leur ligne de glissement (Fig.III.30(e)). Nous voyons que cette recombinaison mène à la formation d'une dislocation AB reliant les dislocations partielles δB et $A\delta$ et d'une dislocation partielle libre δC parallèle à la trace. En calculant l'énergie de la nouvelle configuration, nous avons trouvé que celle-ci était inférieure de 1,7 eV par rapport à la configuration avant recuit. La configuration finale consiste en un motif en U et en un décrochement, tous deux observés en STM.

La formation des décrochements ne s'est pas faite naturellement pendant les recuits à $T = 500$ K pendant 500 ps. Il a fallu déplacer « à la main » quelques atomes au départ permettant de passer de la configuration montrée en figure III.24(c) à celle montrée en figure III.30(e). Nous avons voulu évaluer la barrière d'énergie qui permettait de former ces décrochements, puis la forme en U. Nous avons ainsi calculé le chemin de minimum d'énergie (CME) avec la méthode NEB (pour *Nudged Elastic Band* [158, 159]). Connaître le chemin permet d'estimer les barrières d'énergie associées à des phénomènes diffusifs. Nous trouvons le CME en construisant une chaîne d'images du système entre l'état initial et l'état final, où chaque image est connectée à sa voisine par un ressort élastique pour assurer la continuité du chemin (Fig.III.31). Comme lors d'une minimisation, le calcul s'arrête lorsque les forces agissant sur les images sont nulles ou inférieures à un critère de convergence. Une configuration intermédiaire peut cependant ne pas correspondre à la configuration de plus haute énergie. Le chemin peut alors être amélioré par la technique de l'image montante qui consiste à déplacer la configuration pour maximiser son énergie, comme l'illustre le point rose. Le CME qui est ensuite tracé en fonction de la distance entre les images dans l'espace des configurations (Fig.III.31). Une barrière d'énergie est calculée par la différence d'énergie totale entre l'état de transition et l'état initial ou final. Lors d'un calcul NEB, les paramètres clé sont le nombre de répliques et la force de rappel du ressort. Dans notre cas, l'état initial est la configuration montrée sur la figure III.24(c)

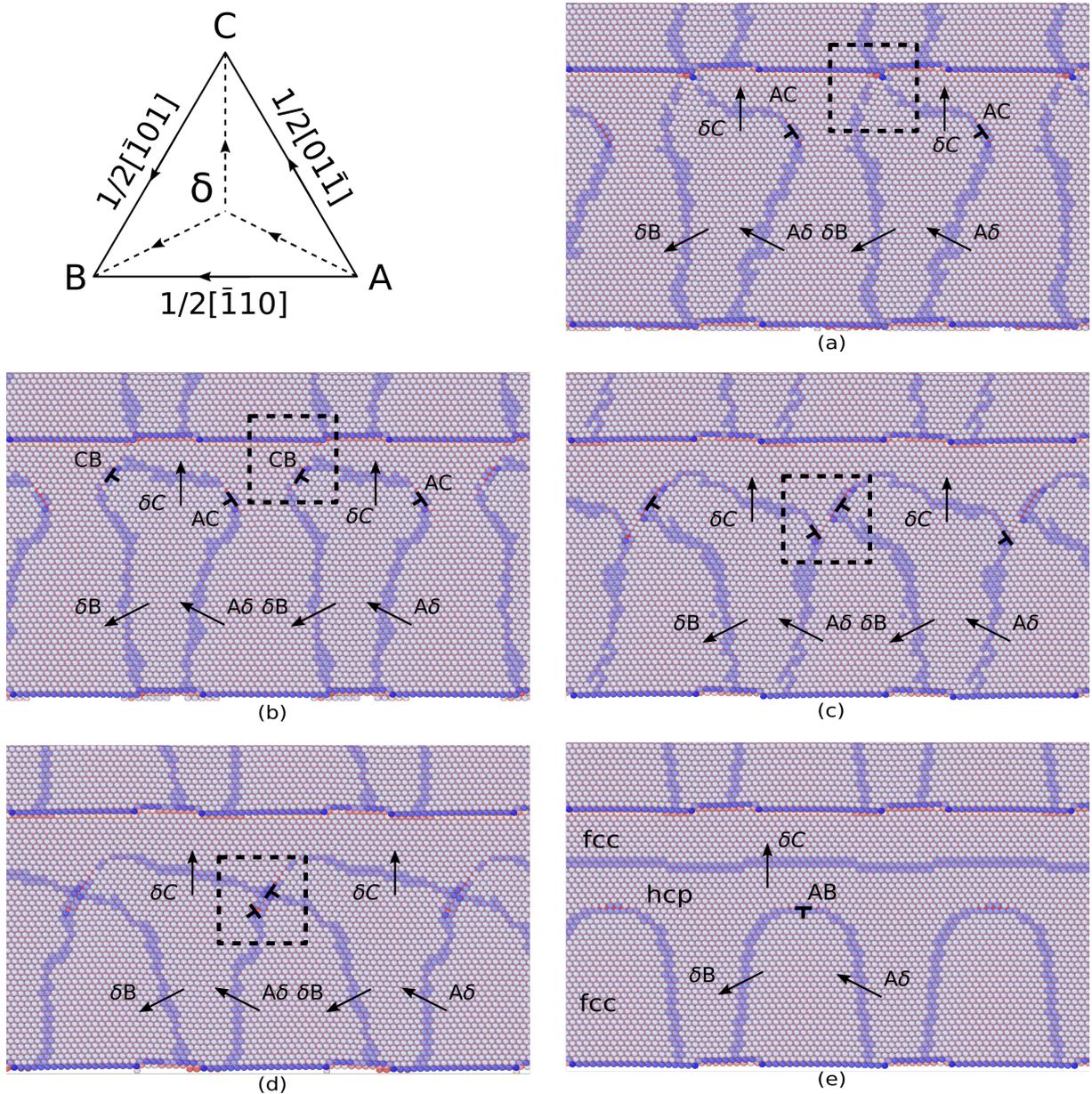


Figure. III.30 – Configuration de la surface de l’Au(111) à (a) $t = 0$ ps, (b) 16 ps, (c) 25 ps, (d) 54 ps et (e) 100 ps, avec un pas de temps de 1 fs pendant une simulation dynamique à 300 K. Comme précédemment, les atomes colorés selon leurs premiers voisins. Les vecteurs de Burgers sont notés selon le tétraèdre de Thompson rappelé ici.

et la configuration finale est celle montrée en figure III.30(e). Nous avons choisi vingt répliques et une force élastique de $1,0 \text{ eV}/\text{\AA}$.

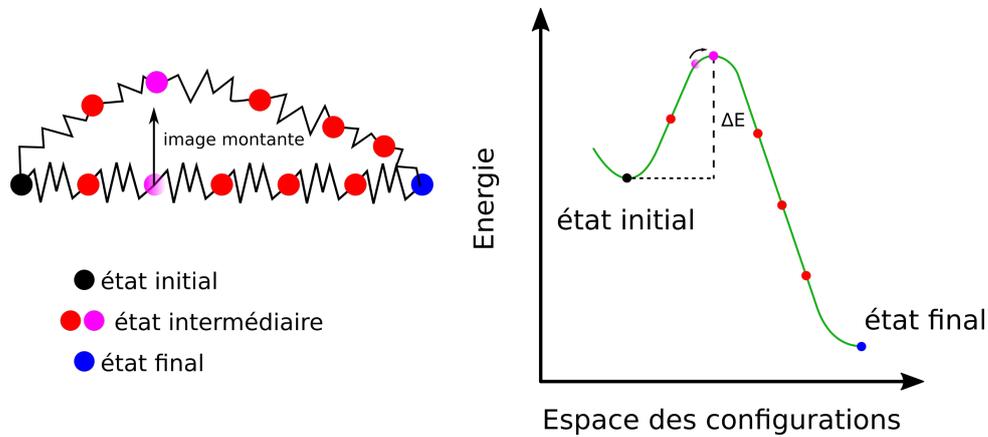


Figure. III.31 – Schéma de la méthode NEB.

La figure III.32 montre le CME emprunté par le système lorsqu'il passe de la configuration de la figure III.24(c) à celle de la figure III.30(e). ΔE représente la différence d'énergie entre la configuration à un instant donné et celle de l'état final. Nous pouvons voir que la principale barrière d'énergie concerne la transition entre les étapes 1 et 2 (respectivement Fig.III.24(c) et Fig.III.29). Pour rappel, ce passage s'est effectué par le déplacement d'atomes "à la main", que nous avons supposé les plus favorables, de la trace de glissement vers la zone dilatée. Le CME nous permet d'estimer cette barrière à $\approx 1 \text{ eV}$. Après avoir franchi cette barrière, l'énergie du système décroît jusqu'à la configuration 2 qui est celle de la figure III.29. A partir de cette configuration, le système doit encore franchir une barrière de l'ordre du dixième d'eV qui correspond à l'émission de la dislocation CB à partir du bord de la trace et qui avait été franchie au cours de la dynamique moléculaire. Ainsi, la principale barrière d'énergie, estimée à approximativement 1 eV , est typiquement de l'ordre de grandeur des énergies de diffusion de surface [55, 77]. Cela suggère que le déplacement de quelques atomes, sur une distance inférieure à la hauteur d'une marche, est tout à fait pertinent. Cependant, cette barrière semble suffisamment élevée pour que le décrochement se forme à une température plus élevée et/ou pendant un temps de recuit plus long, difficile à atteindre dans les simulations de dynamique moléculaire.

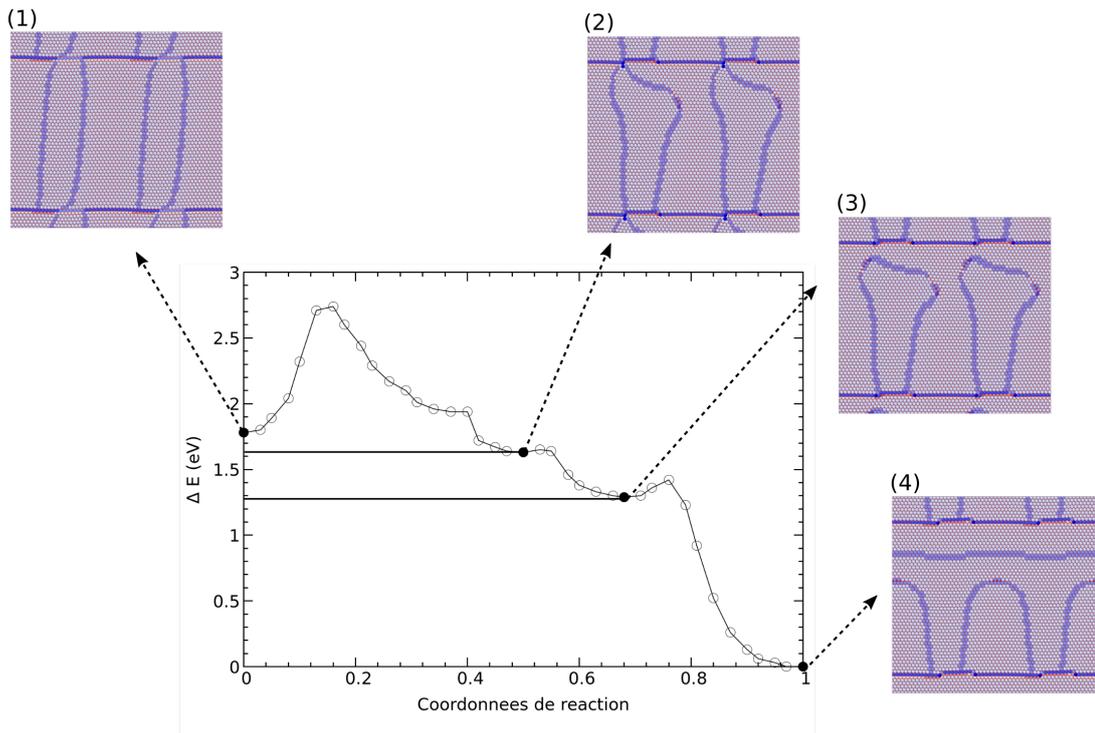


Figure. III.32 – Chemin de minimum d'énergie calculé entre la configuration de la Fig.III.24(c) et celle, finale, de la configuration montrée en Fig.III.30(e). Les coordonnées de réaction représente la distance normalisée le long du chemin (entre les images). ΔE est la différence d'énergie entre un état donné et l'état final.

III.3.2.4 Relation entre longueur des décrochements et longueur de la reconstruction

Pour différentes valeurs de λ allant de 6,5 nm à 10,3 nm (en accord avec L [139]), nous avons appliqué la même procédure que celle décrite ci-dessus jusqu'à la formation du motif en U. Ceci est illustré en figure III.33 pour $\lambda = 6,9$ nm (a), $\lambda = 8,3$ nm (b) et $\lambda = 9,2$ nm (c).

Nous avons tracé en figure III.34 l'évolution de la longueur du décrochement L_K le long de la trace en fonction de λ . Nous pouvons voir que L_k augmente linéairement avec λ . Ce résultat suggère qu'il est nécessaire de déplacer plus d'atomes à partir de la trace pour former le motif en U, quand λ augmente. En d'autres termes, la trace joue le rôle de source d'atomes, source d'autant plus mise à contribution que la largeur de terrasse est petite. Les simulations démontrent ainsi quantitativement que les

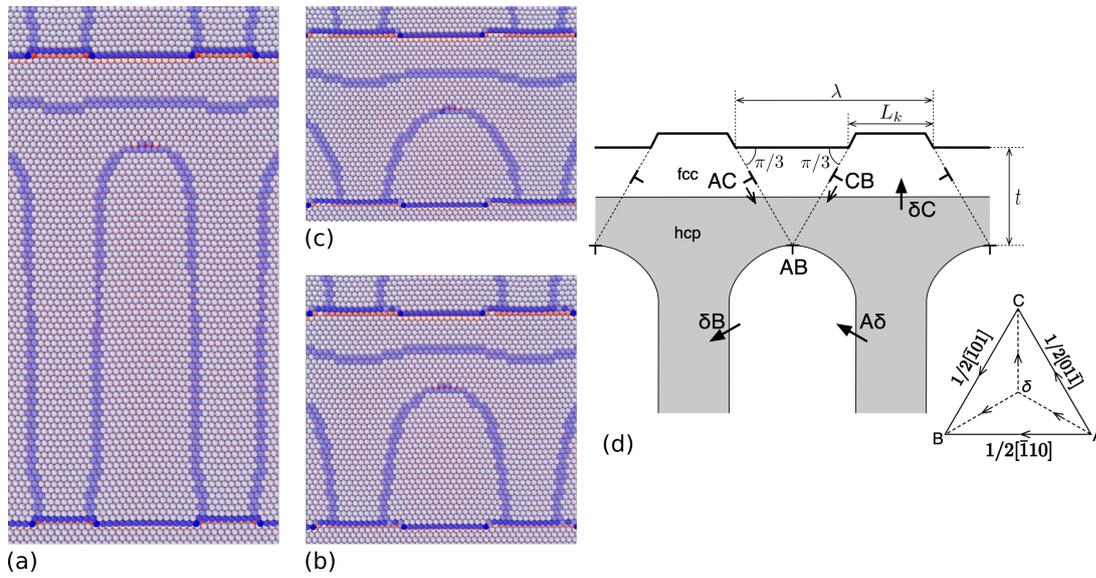


Figure. III.33 – Configuration de la surface de l'Au(111) pour $\lambda = 6,9$ nm (a), $\lambda = 8,3$ nm (b) et $\lambda = 9,2$ nm (c). (d) Schéma de la formation du motif en U.

décrochements le long de la trace de glissement, initialement observés en STM, sont fortement corrélés à l'évolution de la reconstruction.

Une autre caractéristique qui ressort de ces calculs est la distance t entre la dislocation AB (le haut du motif en U) et le bord de la trace, comme illustré sur la figure III.33(d). Nous avons calculé et tracé cette distance en fonction de λ (Fig.III.34). Il apparaît que t ne varie pas, quelque soit λ . t est constant et vaut 3,5 nm. Selon le mécanisme menant à la formation du motif en U que nous avons décrit précédemment, le haut du motif en U correspond à la position de la dislocation AB. Cette dernière résulte de la recombinaison des dislocations AC et CB, lesquelles glissent selon leur direction cristallographique $\langle 110 \rangle$, comme le résume la figure III.33(d). A partir d'une analyse géométrique, nous pouvons déduire une relation entre L_k , λ et t , telle que :

$$L_k = \lambda - \frac{2}{\sqrt{3}}t \quad (\text{III.6})$$

Nous avons ajusté les points issus des simulations à partir de l'éq.III.6 (graphique en Fig.III.34). Les valeurs théoriques et la droite associée sont en très bon accord.

Pour terminer, nous avons comparé ces calculs avec nos observations expérimentales, ainsi qu'avec des mesures extraites des travaux de Repain *et*

al. [56]. Ces mesures expérimentales sont reportées en figure III.34. Nous remarquons un bon accord avec les valeurs calculées. Finalement, il peut être conclu que, quelles que soient la largeur de terrasse et la longueur de la reconstruction, la dislocation AB se formera toujours à la même distance de la trace.

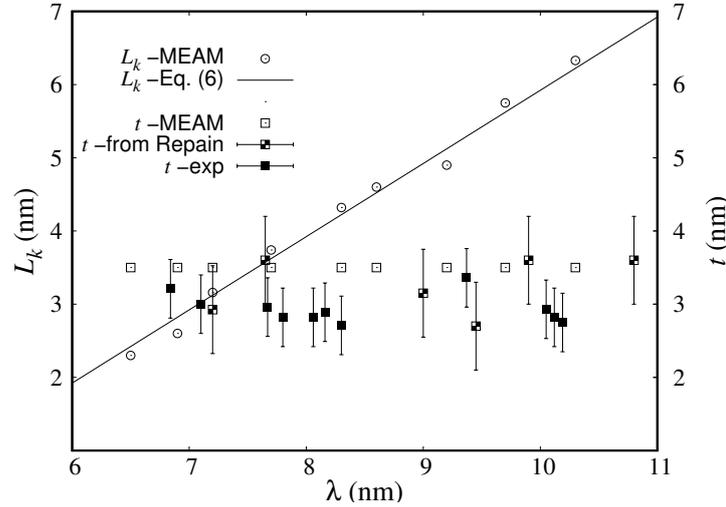


Figure. III.34 – Évolution des valeurs calculées de L_k (MEAM) et t (MEAM) en fonction de λ . Pour comparer, des valeurs de t issues de nos données expérimentales (t_{exp}) et d'autres extraites de Repain et al. [56] sont aussi tracées.

III.3.2.5 Évolution de l'énergie de surface

D'un point de vue énergétique, nous avons déjà remarqué que l'énergie totale du système avait diminué avec l'apparition du motif en U : pour $\lambda = 7,7$ nm, l'énergie totale du système a diminué d'approximativement 1,7 eV entre la configuration de la figure III.24(c) et celle de la figure III.30(e). Pour comparer, nous avons calculé la différence d'énergie de surface, $\Delta\gamma$, entre la configuration initiale et la configuration finale pour différentes valeurs de λ (Fig.III.35). Nous pouvons remarquer que, pour des valeurs de λ petites, la différence d'énergie de surface est faible. À l'inverse, plus λ augmente, plus la différence d'énergie de surface devient significative. En nous basant sur l'étude précédente, nous pouvons émettre l'hypothèse que l'origine de cette variation se trouve dans la relaxation des contraintes de surface. La contribution énergétique d'une marche (dans notre cas de la trace de glissement) devient prépondérante quand

L diminue (cf. éq.III.2). Ainsi, la relaxation des contraintes devient de plus en plus importante quand L diminue (*i.e.* λ augmente) et entraîne une diminution de l'énergie de surface.

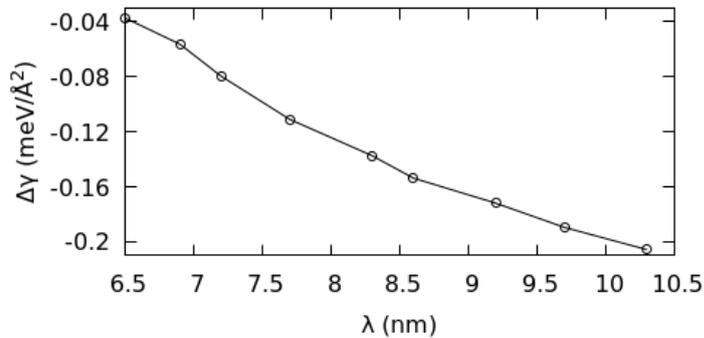


Figure. III.35 – Évolution de l'énergie de surface $\Delta\gamma$ en fonction de λ .

Pour terminer, les calculs NEB que nous avons effectués montrent que la barrière d'énergie liée à la formation du décrochement diminue lorsque L diminue (et λ augmente) : elle est d'approximativement 1 eV pour $L > 16$ nm et devient inférieure à 0,8 eV pour des $L < 12$ nm. Cela suggère donc que le motif en U est de plus en plus favorable et l'énergie de surface d'autant plus relaxée lorsque la longueur de la reconstruction augmente et que la largeur des terrasses diminuent.

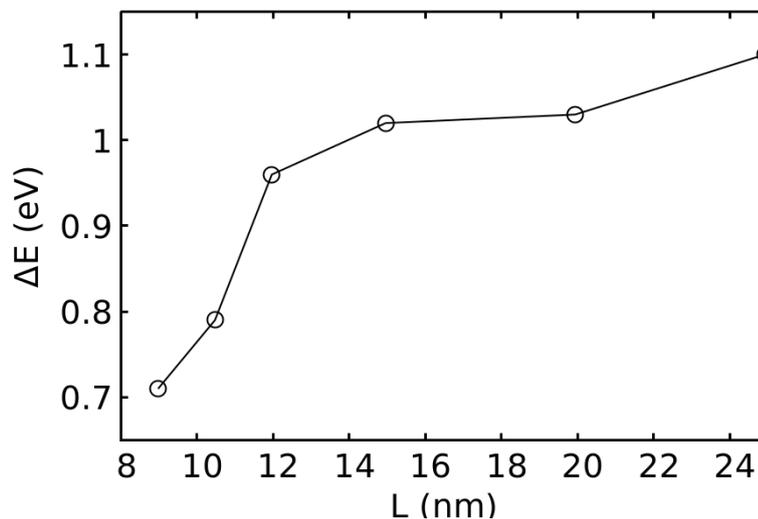


Figure. III.36 – Évolution de la barrière d'énergie de surface ΔE en fonction de L .

Il est intéressant de noter que les calculs NEB trouve un autre minimum local. Pour des largeurs de terrasse inférieures à 10 nm, nous avons trouvé que le système est piégé dans la configuration montrée sur la figure III.32(3). Le minimum doit être alors plus profond ou la barrière à franchir plus élevée pour que le système puisse en sortir pour former les motifs en U. Cette configuration est proche de celle observée en STM (à droite sur la Fig.III.21(b)).

III.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'interaction entre des marches de surfaces et la reconstruction de l'Au(111), à la fois expérimentalement et numériquement. A notre connaissance, une telle interaction entre reconstructions de surface et marches de surface (vicinales ou traces de glissement) n'a jamais été mise en évidence pour d'autres matériaux possédant une surface reconstruite.

Dans un premier temps, nous avons montré quantitativement que la longueur de la reconstruction est modifiée par la présence de marches vicinales, ce qui avait été suggéré initialement par Repain *et al.* [56,83]. Nos observations indiquent que la longueur de la reconstruction augmente quand la largeur des terrasses diminue. De plus, les mesures STM ont montré que la zone hc est constante, quelle que soit la largeur de terrasse, tandis que la zone cfc varie. Les simulations ont confirmé le lien existant entre la longueur de la reconstruction et la largeur de terrasse. Les données issues des simulations atomistiques, en accord avec nos observations STM, ont démontré que ce comportement s'explique par la relaxation des contraintes de surfaces induite par la présence d'une marche. En analysant le tenseur des déformations généré par cette dernière, nous avons déduit que la relaxation des contraintes s'effectue à la fois dans le plan et hors plan. La composante du tenseur des déformations perpendiculaire à la marche est principalement responsable de la relaxation des contraintes. D'un point de vue de la théorie des dislocations, nous avons indiqué que, sur de grandes terrasses, la reconstruction consistait à insérer une dislocation coin parfaite tous les 22 plans selon une direction $\langle 110 \rangle$. Au fur et à mesure que la largeur de terrasse diminue, et donc que les contraintes sont de plus en plus relaxées, il n'est plus « utile » d'insérer une dislocation tous les 22 plans, mais tous les 23, 24...plans.

Dans un second temps, nous avons montré expérimentalement que l'apparition d'une trace de glissement est à l'origine d'une modification de la reconstruction de surface, qui se manifeste par la formation de motifs en forme de U qui semble corrélée avec la présence de décrochements le long de la trace de glissement. Notre hypothèse est que la contrainte locale induite par la trace de glissement est probablement responsable de la formation du motif en U et non la contrainte générée par la déformation appliquée à l'échantillon. Les simulations en dynamique moléculaire ont corroboré le lien existant entre les décrochements et la réorganisation de la reconstruction. Les calculs atomistiques ont ainsi permis d'élaborer un mécanisme menant à la formation des motifs en U, par l'intermédiaire d'un déplacement d'atomes depuis de la trace de glissement. La barrière d'énergie associée à la formation d'un décrochement a été estimée par des calculs NEB à approximativement 1 eV, ce qui est typiquement l'ordre de grandeur des énergies de diffusion de surface [55, 77]. Ceci confirme le rôle principal de la trace de glissement qui agit comme une source d'atomes nécessaires à la réorganisation de la reconstruction. L'évolution des énergies de surface suggère en outre que la formation des motifs en U devient de plus en plus favorable à mesure que la longueur de la reconstruction augmente. Les simulations nous ont ainsi permis de comprendre l'évolution de la reconstruction jusqu'à la formation des motifs en U. Toutefois, une incertitude demeure et se trouve dans la nécessité de déplacer seulement quatre atomes "à la main" sur une distance inférieure à 200 pm. Notre hypothèse est que ce déplacement peut être induit par diffusion. Cependant, une autre possibilité peut être envisagée. L'émergence d'une dislocation peut, en approchant de la surface, contribuer à déclencher la modification de la reconstruction, et dans ce cas, il n'est plus besoin de descendre quelques atomes car la trace émergente présente déjà des décrochements.

Chapitre IV

Migration des chevrons sous contrainte-déformation

Sommaire

IV.1 Observations STM	105
IV.1.1 Évolution sous déformation	105
IV.1.2 Quantification de l'évolution	106
IV.1.3 Conclusion	108
IV.2 Simulations atomistiques	109
IV.2.1 Modélisation	109
IV.2.1.1 Configuration initiale	109
IV.2.1.2 Mise en œuvre d'une contrainte uniaxiale	110
IV.2.2 Influence de l'orientation de la contrainte	113
IV.2.2.1 $\theta = 45^\circ$	113
IV.2.2.2 $\theta = 60^\circ$	118
IV.2.2.3 $\theta = 90^\circ$	122
IV.2.2.4 Résumé des mécanismes	126
IV.2.3 Forces de montée et de glissement	127
IV.2.3.1 Rôle des dislocations AB et BA	128
IV.2.3.2 Forces sur les dislocations AC et CB	133
IV.2.3.3 Conclusion	133
IV.3 Confrontation à l'expérience	134
IV.4 Conclusion	138

Le chapitre précédent a montré que, sous l'effet d'une contrainte locale induite par une trace de glissement, les dislocations parfaites coins perçant la surface pouvaient glisser dans l'une des trois directions $\langle \bar{1}10 \rangle$ du plan (111) de la surface. Dans cette partie, nous nous sommes intéressés, non plus à l'effet d'une contrainte locale, mais à l'effet d'une contrainte globale uniaxiale sur le motif en chevrons. Les observations expérimentales sont d'abord présentées, puis comparées aux simulations atomistiques par dynamique moléculaire, avant d'en discuter.

IV.1 Observations STM

IV.1.1 Évolution sous déformation

Les observations STM ont été réalisées sur le banc *Nanoplast*. Le protocole est en tout point identique à celui décrit dans l'étude précédente. Nous avons réalisé une cartographie d'une zone de référence d'environ $400 \times 400 \text{ nm}^2$ à température ambiante, puis divers zooms de la surface. Nous avons ensuite déformé par compression uniaxiale selon la direction $[\bar{1}10]$ le monocristal d'Au(111).

La figure IV.1(a) montre la surface de l'Au(111) avant déformation. Pour une meilleure visibilité, les terrasses ont été mises au même niveau lors du traitement d'image. Nous pouvons observer deux marches vicinales, notées V_1 et V_2 , lesquelles sont principalement alignées suivant la direction $[\bar{1}01]$. Les dislocations partielles sont continues d'une terrasse à l'autre, signifiant que les marches présentent une facette de type $\{111\}$. Au niveau de la plus grande terrasse, nous pouvons distinguer le motif en chevrons.

Nous avons ensuite déformé l'échantillon jusqu'à l'émergence d'une trace de glissement T en surface (Fig.IV.1(b)). Ce processus a lieu pour une déformation totale de $\epsilon = 0,25 \%$ (pour une contrainte $\sigma = 5,8 \text{ MPa}$). Nous ne reviendrons pas plus en détails sur le processus d'émergence des dislocations à la surface, mais les caractéristiques de la trace de glissement sont identiques à celles étudiées au Chapitre III. Sur la figure IV.1(b), nous pouvons voir que la trace est alignée le long de la direction $[0\bar{1}1]$. Les traces de glissement se distinguent nettement des marches vicinales de part leur caractère très rectiligne à température ambiante. Sur la figure IV.1(a), une ligne pointillée a été superposée pour mettre en évidence l'évolution des chevrons. Lors de l'émergence

de la trace de glissement, nous pouvons observer la présence d'un motif en forme de U sur les terrasses inférieures (cf. flèches noires sur la Fig.IV.17(b)) et nous pouvons également noter la présence d'un décrochement le long de la trace de glissement (cf. flèche bleue sur la Fig.IV.1(b)). Ceci est en accord avec les observations décrites au chapitre précédent.

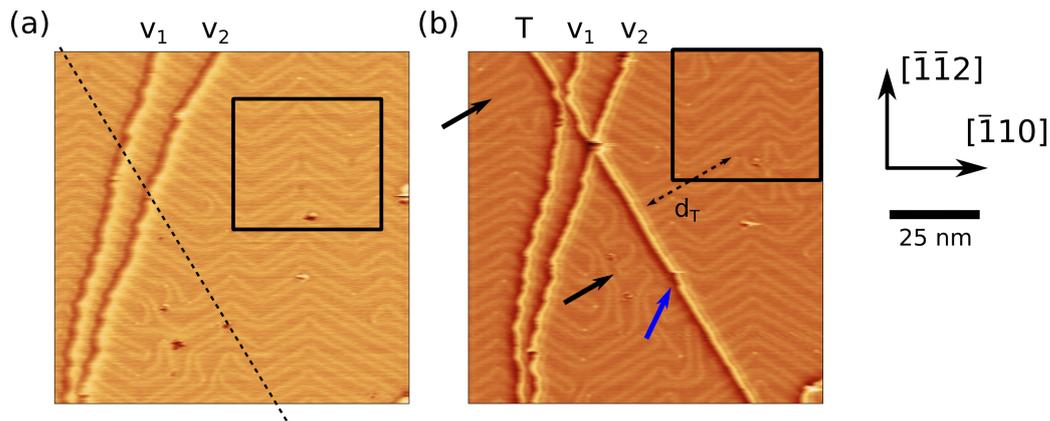


Figure. IV.1 – Images STM de la surface Au(111) : (a) avant et (b) après déformation à $\epsilon = 0,25\%$ (pour une contrainte de compression $\sigma = 5,8\text{ MPa}$). Sur l'image de gauche, le trait pointillé matérialise la future trace de glissement. Les flèches noire et bleu indiquent respectivement les motifs en U et le décrochement. T , V_1 et V_2 .

Nous nous sommes focalisés sur la terrasse supérieure (partie droite de la figure). La figure IV.2 correspond à la zone située dans le cadre noir de la figure IV.1. Les images (a), (b), (c) montrent la reconstruction avant déformation, tandis que les images (d), (e), (f) correspondent à l'état de la surface après sollicitation mécanique. Les observations STM montrent que la morphologie des chevrons subit une modification qui se caractérise par l'allongement d'un domaine et le rétrécissement du second (Fig.IV.2(d)). Pour décrire plus en détails les changements observés, nous nous référerons au schéma de la figure IV.2(g), ainsi qu'à la notation du tétraèdre de Thompson, qui rappellent la description du motif en chevrons à l'aide de dislocations.

IV.1.2 Quantification de l'évolution

Sur les figure IV.2(a) et (d), nous avons mesuré la longueur L des chevrons selon la direction $[\bar{1}10]$. Après déformation, nous avons mesuré une longueur $L = 30 \pm 0,5\text{ nm}$,

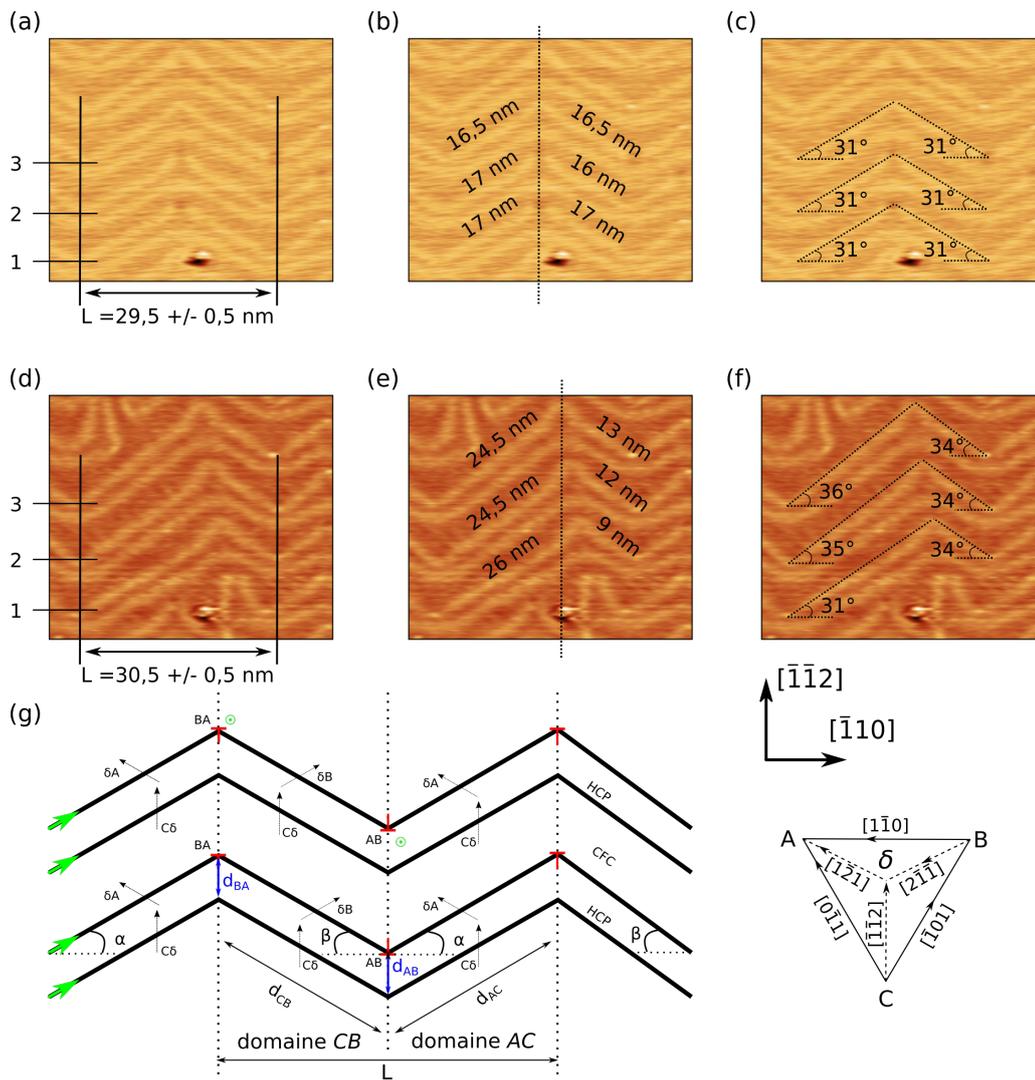


Figure. IV.2 – Images STM $43 \text{ nm} \times 37 \text{ nm}$ de la surface $\text{Au}(111)$: (a), (b), (c) avant et (d), (e), (f) après déformation à $\epsilon = 0,25 \%$ (pour une contrainte $\sigma = 5,8 \text{ MPa}$). (g) Schéma de la reconstruction de l' $\text{Au}(111)$ par la théorie des dislocations et notation des vecteurs de Burgers par le tétraèdre de Thompson. Les flèches vertes et flèches noires représentent respectivement l'orientation des lignes et les vecteurs de Burgers des dislocations partielles. Le symbole \perp symbolise l'emplacement des dislocations coins parfaites perçant la surface.

ce qui est proche de la valeur mesurée avant déformation ($L = 29,5 \pm 0,5 \text{ nm}$). Par ailleurs, nous avons noté que les dislocations BA sont initialement positionnées le long de la direction $[\bar{1}\bar{1}2]$ (cf. trait pointillé de la Fig.IV.2(b)), ce qui n'est plus le cas après déformation (cf. le décalage par rapport au trait pointillé de la Fig.IV.2(e)).

Nous avons noté d_{CB} et d_{AC} , les longueurs respectives des domaines CB et AC (Fig.IV.2(g)). Si L ne varie pas au cours de la déformation, ce n'est pas le cas de d_{CB} et d_{AC} . Avant déformation, nous avons mesuré une longueur moyenne d'environ $d_{AC} = d_{CB} = 16,5$ nm. Après déformation, d_{AC} a augmenté de 9 nm pour le chevron 1, de 7,5 nm pour le chevron 2 et de 8 nm pour le chevron 3. A l'opposée, d_{CB} a diminué : nous avons mesuré des longueurs de 9, 12 et 13 nm respectivement pour les chevrons 1, 2 et 3, alors qu'initialement, une valeur d'environ 16,5 nm a été trouvée.

Nous avons mesuré l'angle α entre la direction $[\bar{1}10]$ et la direction de la ligne de la dislocation δA d'une part, et l'angle β entre la direction $[\bar{1}10]$ et la direction de la ligne de la dislocation δB d'autre part, comme illustré sur la figure IV.2(g). Avant déformation, $\alpha = \beta \approx 31^\circ$ pour les chevrons 1, 2 et 3. Après déformation, les angles ne sont plus égaux, mais varient entre 31° et 36° (Fig.IV.2(f)).

IV.1.3 Conclusion

Les observations STM mettent en évidence une modification de la reconstruction sous contrainte. Nous avons démontré précédemment que les marches n'influencent pas la reconstruction au delà de 20 nm (Fig.III.11) et seulement à proximité du bord inférieur. Cette distance est inférieure à la distance $d_T \approx 30$ nm séparant la zone d'étude de la trace de glissement (Fig.IV.1(b)). En conséquence, nous pouvons raisonnablement émettre l'hypothèse que la modification de la reconstruction est induite par la contrainte générée lors de la déformation appliquée au monocristal d'Au(111), plutôt que par la contrainte induite par la trace de glissement.

La modification de la reconstruction se caractérise par l'augmentation de la longueur du domaine AC et la diminution de celle de domaine CB. Le changement de longueurs des domaines est accompagné par une augmentation des angles α et β et par un désalignement des positions des dislocations BA. Ces observations suggèrent que les dislocations perçant la surface BA se sont déplacées. Ce déplacement se remarque en prenant comme point de repère l'impureté située en bas de l'image. Situées initialement à gauche de l'impureté (Fig.IV.2(a)), les dislocations BA se sont décalées à droite de l'impureté après déformation (Fig.IV.2(d)). Ces observations STM nous amènent à nous poser la question des mécanismes liés à la mobilité des dislocations perçant la surface sous l'effet d'une contrainte.

IV.2 Simulations atomistiques

IV.2.1 Modélisation

IV.2.1.1 Configuration initiale

Nous avons construit un monocristal d' Au(111) en répétant $n_u \times n_v$ les 6 atomes de la cellule parallélépipédique de la structure cfc respectivement le long des vecteurs de bases $\vec{u} = \frac{a_0}{2}[\bar{1}10]$ et $\vec{v} = \frac{a_0}{2}[\bar{1}\bar{1}2]$, avec a_0 le paramètre de maille. Nous avons considéré une épaisseur de 30 couches atomiques en répétant $n_w = 10$ la cellule parallélépipédique suivant la direction $\vec{w} = [111]$, ce qui est jugé suffisant pour éviter les interactions entre les surfaces. Les dimensions du monocristal sont ainsi de $L_x = n_u \frac{\sqrt{2}}{2} a_0$, $L_y = n_v \frac{\sqrt{6}}{2} a_0$ et $L_z = n_w \sqrt{3} a_0$ (Fig.IV.3). Nous avons fixé des conditions aux limites périodiques pour les directions suivant \vec{u} et \vec{v} , tandis que nous avons considéré des surfaces libres suivant la direction $\vec{w} = [111]$.

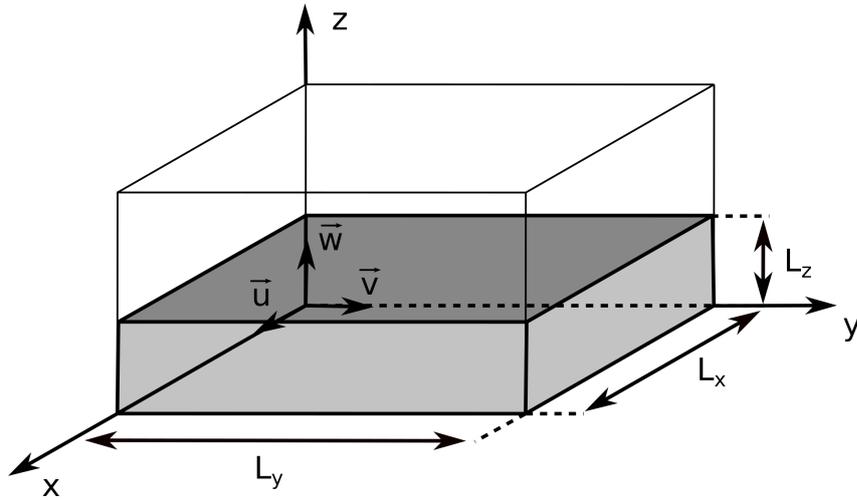


Figure. IV.3 – Schéma de la configuration du monocristal d' Au(111).

Nous avons ensuite introduit le motif en chevrons au niveau de la surface. Pour cela, pour $0 \leq x < L_x/2$, des dislocations coins parfaites CA, de vecteur de Burgers $\frac{a_0}{2}[0\bar{1}1]$ et avec une ligne orientée suivant la direction $[\bar{2}11]$ sont introduites, et pour $L_x/2 \leq x < L_x$, des dislocations coins parfaites CB, de vecteur de Burgers $\frac{a_0}{2}[\bar{1}01]$ et avec une ligne orientée suivant la direction $[1\bar{2}1]$ (Fig.IV.4(a)). Ce processus mène à la formation de deux domaines $22 \times \sqrt{3}$ selon deux directions denses $\langle 110 \rangle$. L'énergie du

Le système est ensuite minimisé par la méthode du gradient conjugué jusqu'à ce que les forces sur chaque atome soient plus faibles que 10^{-5} eV/Å. La relaxation du système mène à la dissociation des dislocations parfaites en dislocations partielles de Schockley et à la formation du motif en chevrons (Fig.IV.4(b)). Nous pouvons noter la présence des dislocations BA et AB aux coudes des chevrons. Nous avons choisi $L = L_x = 25,5$ nm pour la longueur des chevrons suivant la direction $[1\bar{1}0]$.

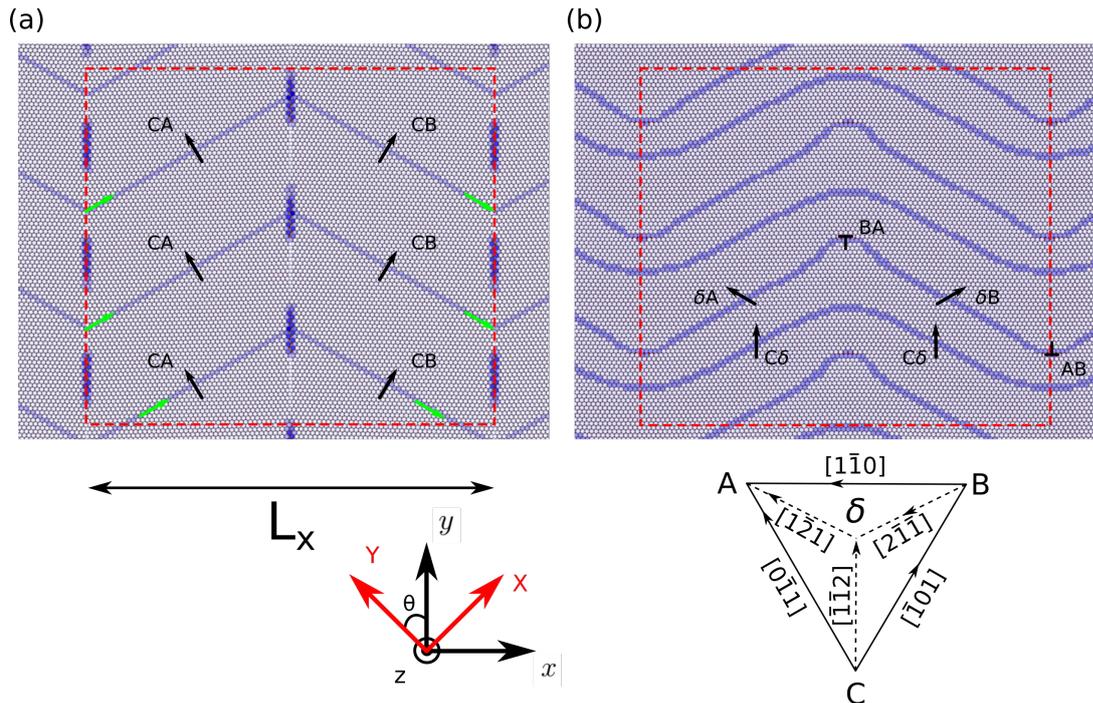


Figure. IV.4 – (a) Configuration initiale de la reconstruction en chevrons. (b) Configuration relaxée de la surface de l'au(111) après minimisation de l'énergie. La direction des lignes et les vecteurs de Burgers des dislocations sont indiqués respectivement par des flèches vertes et noires. Le cadre rouge délimite la boîte de simulation.

IV.2.1.2 Mise en œuvre d'une contrainte uniaxiale

Nous avons appliqué à la configuration visualisée sur la figure IV.4(b), une contrainte uniaxiale suivant une direction \vec{Y} faisant un angle θ avec la direction \vec{y} (Fig.IV.4). Ainsi, dans le repère (X, Y, z) , le tenseur des contraintes s'écrit :

$$\bar{\bar{\sigma}}_{(XYZ)} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & \sigma & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (\text{IV.1})$$

Le tenseur des contraintes $\bar{\bar{\sigma}}_{(xyz)}$ dans les axes principaux (x,y,z) s'écrit après un changement de repère :

$$\bar{\bar{\sigma}}_{(xyz)} = \bar{\bar{M}}^T \cdot \bar{\bar{\sigma}}_{(XYZ)} \cdot \bar{\bar{M}}, \quad (\text{IV.2})$$

avec $\bar{\bar{M}}$, la matrice rotation :

$$\bar{\bar{M}} = \begin{pmatrix} \cos \theta & \sin \theta & 0 \\ -\sin \theta & \cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{IV.3})$$

La déformation est déterminée en résolvant le système d'équations donné par la loi de Hooke :

$$\sigma_{ij} = C'_{ijkl} \epsilon_{kl}, \quad (\text{IV.4})$$

avec C'_{ijkl} , le tenseur des coefficients d'élasticité d'ordre 4 que nous avons calculé en considérant les axes cristallographiques $\vec{u} = [\bar{1}10]$, $\vec{v} = [\bar{1}\bar{1}2]$ et $\vec{w} = [111]$. Il s'écrit alors dans sa version contractée d'ordre 2 :

$$C'_{ij} = \begin{pmatrix} C'_{11} & C'_{12} & C'_{13} & C'_{14} & 0 & 0 \\ C'_{12} & C'_{11} & C'_{13} & -C'_{14} & 0 & 0 \\ C'_{13} & C'_{13} & C'_{33} & 0 & 0 & 0 \\ C'_{14} & -C'_{14} & 0 & C'_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C'_{44} & C'_{14} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C'_{14} & C'_{66} \end{pmatrix}, \quad (\text{IV.5})$$

où les composantes C'_{ij} , dépendant des composantes C_{ij} calculées dans les axes $\langle 100 \rangle$, sont de la forme :

$$C'_{11} = \frac{1}{2}(C_{11} + C_{12} + 2C_{44}) \quad (\text{IV.6}) \quad C'_{14} = \frac{C_{11} - C_{12} - 2C_{44}}{3\sqrt{2}} \quad (\text{IV.10})$$

$$C'_{12} = \frac{1}{6}(C_{11} + 5C_{12} - 2C_{44}) \quad (\text{IV.7}) \quad C'_{33} = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44}) \quad (\text{IV.11})$$

$$C'_{13} = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12} - 2C_{44}) \quad (\text{IV.8}) \quad C'_{44} = \frac{1}{6}(C_{11} - C_{12} + 4C_{44}) \quad (\text{IV.12})$$

$$C'_{66} = \frac{1}{6}(C_{11} - C_{12} + 4C_{44}) \quad (\text{IV.9})$$

A partir des C'_{ij} , nous pouvons alors résoudre le système d'équations donné par la loi de Hooke (éq.IV.4) et nous obtenons :

$$\sigma_{xx} = \sin^2(\theta)\sigma = C'_{11}\epsilon_{xx} + C'_{12}\epsilon_{yy} + C'_{13}\epsilon_{zz} + 2C'_{14}\epsilon_{yz} \quad (\text{IV.13a})$$

$$\sigma_{yy} = \cos^2(\theta)\sigma = C'_{12}\epsilon_{xx} + C'_{11}\epsilon_{yy} + C'_{13}\epsilon_{zz} - 2C'_{14}\epsilon_{yz} \quad (\text{IV.13b})$$

$$\sigma_{zz} = 0 = C'_{13}\epsilon_{xx} + C'_{13}\epsilon_{yy} + C'_{33}\epsilon_{zz} \quad (\text{IV.13c})$$

$$\sigma_{yz} = 0 = C'_{14}(\epsilon_{xx} - \epsilon_{yy}) + 2C'_{44}\epsilon_{yz} \quad (\text{IV.13d})$$

$$\sigma_{xz} = 0 = 2C'_{44}\epsilon_{xz} + 2C'_{14}\epsilon_{xy} \quad (\text{IV.13e})$$

$$\sigma_{xy} = -\sin(\theta)\cos(\theta)\sigma = 2C'_{14}\epsilon_{xz} + 2C'_{66}\epsilon_{xy} \quad (\text{IV.13f})$$

Ainsi, en prenant pour l'Au, $C_{11} = 203,5$ GPa, $C_{12} = 169,3$ GPa et $C_{44} = 42,5$ GPa, les composantes du tenseur des déformations $\bar{\bar{\epsilon}}_{xyz}$ s'écrivent :

$$\epsilon_{xx} = (-0,00622 \cos^2(\theta) + 0,01137 \sin^2(\theta))\sigma \quad (\text{IV.14a})$$

$$\epsilon_{yy} = (0,01137 \cos^2(\theta) - 0,00622 \sin^2(\theta))\sigma \quad (\text{IV.14b})$$

$$\epsilon_{zz} = -0,0033\sigma \quad (\text{IV.14c})$$

$$\epsilon_{yz} = -0,00412(\cos^2(\theta) - \sin^2(\theta))\sigma \quad (\text{IV.14d})$$

$$\epsilon_{xz} = 0,00824 \cos(\theta) \sin(\theta)\sigma \quad (\text{IV.14e})$$

$$\epsilon_{xy} = -0,01759 \cos(\theta) \sin(\theta)\sigma \quad (\text{IV.14f})$$

Le tenseur des déformations $\bar{\epsilon}_{(xyz)}$ que nous avons ainsi calculé a ensuite été considéré comme donnée d'entrée des simulations. Nous avons effectué des simulations pour différentes valeurs de θ . Pour chaque simulation, la procédure a été la suivante : (i) une température de 300 K est introduite, puis (ii) les contraintes thermiques sont relaxées dans les conditions NPT, avec une pression cible de 0 GPa pendant un temps de 50 ps, et enfin, (iii) la déformation est effectuée dans des conditions NVT. Nous avons appliqué une vitesse de déformation $\dot{\epsilon}$ comprise entre 3 et $6 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$ et nous avons considérée une contrainte maximale de 6 GPa, à partir de laquelle la déformation plastique du monocristal prend place, ce qui se traduit par l'apparition de traces de glissement à la surface. Pour la visualisation, l'énergie des configurations atomiques présentées dans la suite a été minimisée sur quelques pas afin de supprimer les « bruits » générés par la température et de repositionner les atomes dans leur état d'équilibre.

Nous avons effectué de nombreuses simulations pour différents angles θ , mais nous exposons dans la suite, seulement les cas qui nous semblent les plus caractéristiques des mécanismes élémentaires de l'évolution de la structure en chevrons. Nous présentons ainsi l'effet d'une contrainte uniaxiale de traction et de compression orientée à $\theta = 45^\circ$, 60° et 90° .

IV.2.2 Influence de l'orientation de la contrainte

IV.2.2.1 $\theta = 45^\circ$

- **Traction uniaxiale**

La figure IV.5 est un ensemble d'instantanés issu d'une simulation de dynamique moléculaire à 300 K d'un monocristal d'Au(111) présentant une surface reconstruite sous une contrainte de traction ($\sigma > 0$) orientée à $\theta = 45^\circ$. La figure IV.5(a) montre la surface à $\sigma = 0$ GPa.

A $\sigma = 1,5$ GPa, nous pouvons observer que les dislocations coins perçant la surface se déplacent sous l'effet de la contrainte (Fig.IV.5(b)). Comme les dislocations AB et BA ont des vecteurs de Burgers opposés, ces dislocations glissent selon des directions opposées. Ce déplacement crée une différence dans les longueurs de domaines. Nous avons calculé que d_{CB} est passée de 14,5 nm avant déformation à 16,6 nm, tandis que

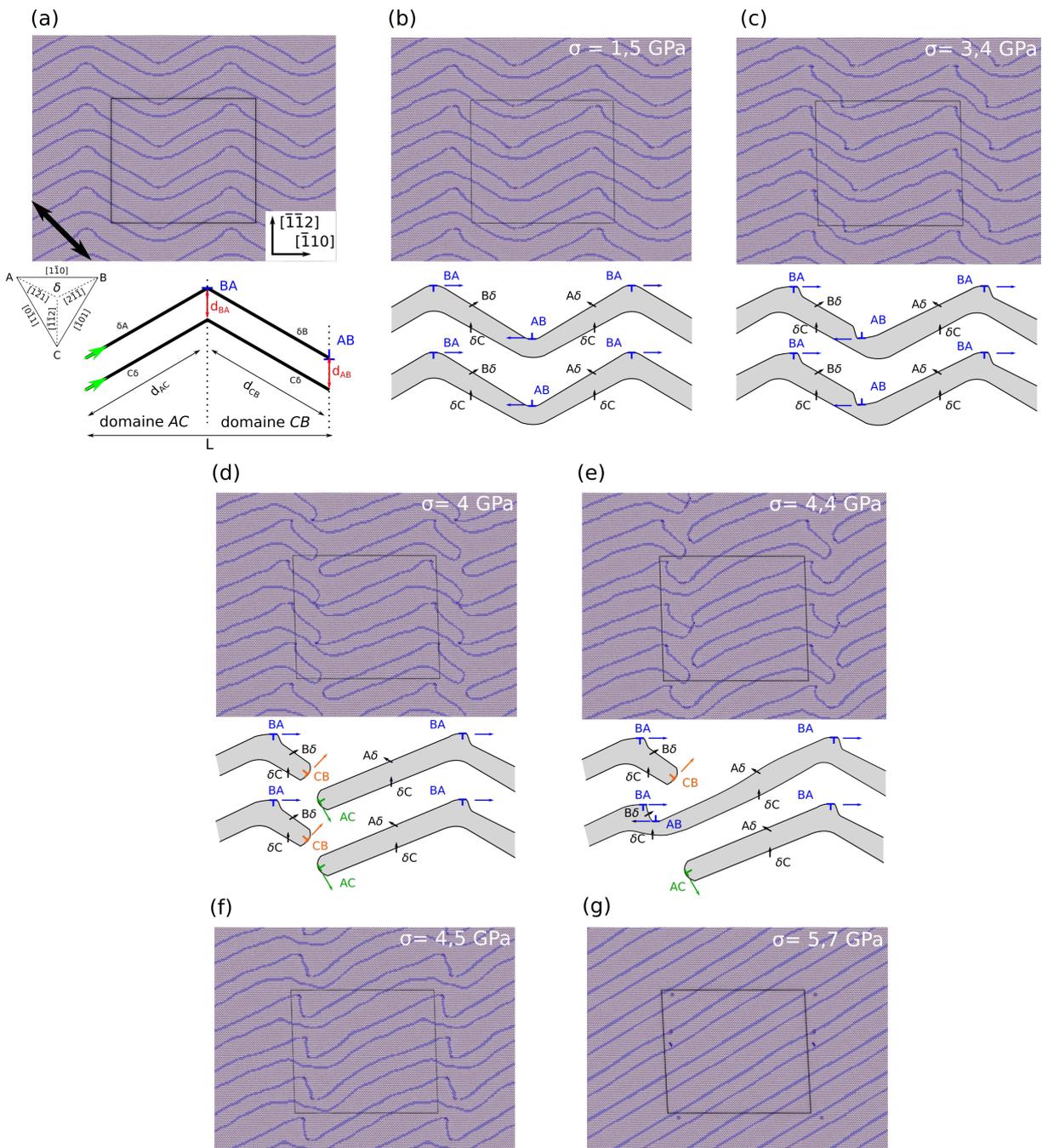


Figure. IV.5 – Évolution de la structure en chevrons de l’Au(111) sous une contrainte de traction à $\theta = 45^\circ$ (simulation dynamique à 300 K). Vue de dessus de la surface à (a) $\sigma = 0$ GPa, (b) $\sigma = 1,5$ GPa, (c) $\sigma = 3,4$ GPa, (d) $\sigma = 4$ GPa, (e) $\sigma = 4,4$ GPa, (f) $\sigma = 4,5$ GPa et (g) $\sigma = 5,7$ GPa. Les atomes sont colorés en fonction du nombre de leurs premiers voisins. Le cadre noir schématise la boîte de simulation et la double flèche indique la direction de la contrainte uniaxiale.

d_{AC} est passée de 14,5 nm à 12,2 nm, pour une longueur totale des chevrons de $L = 25,5$ nm. A $\sigma = 3,4$ GPa, le glissement des dislocations perçant la surface se poursuit.

Nous avons extrait des simulations les longueurs d_{AC} et d_{CB} des domaines AC et CB respectivement, en fonction de la contrainte (Fig.IV.6). Nous pouvons remarquer que d_{AC} et d_{CB} varient linéairement et simultanément. Nous faisons l'hypothèse que la dispersion des points autour des droites peut s'expliquer par le fait des fluctuations des positions des dislocations AB et BA sous l'effet de la température. Au cours de la déformation, d_{AC} passe de 14,5 à 8,2 nm, tandis que d_{CB} augmente de 14,5 à 22 nm pour $\sigma = 3,4$ GPa. L'allongement de la longueur du domaine AC se fait au détriment du domaine BC (Fig.IV.5(c)). Ainsi, au cours de la déformation, les dislocations perçant la surface entraînent les dislocations partielles dans leur déplacement, sans que la longueur totale des chevrons ne soit modifiée.

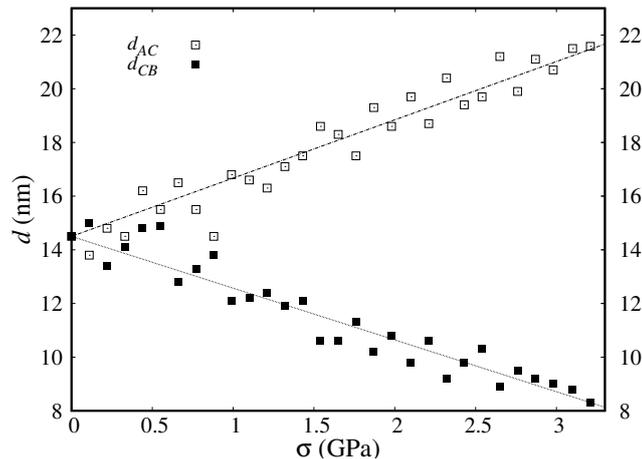


Figure. IV.6 – Évolution des longueurs d_{AC} et d_{CB} des domaines AC et CB respectivement au cours d'une contrainte de traction à $\theta = 45^\circ$.

Sous l'effet de la contrainte, le glissement des dislocations AB se poursuit jusqu'à la rencontre avec la partielle $C\delta$ (Fig.IV.5(d)), ce qui provoque un pincement des zones hc. La recombinaison entre AB et $C\delta$ mène à la formation des dislocations BC et CA (IV.5(d)). Les dislocations BC et CA nouvellement formées glissent sous l'effet de la contrainte et se recombinent pour former de nouveau une dislocation AB (Fig.IV.5(e)-(f)). A environ $\sigma = 5$ GPa, le mécanisme de recombinaison décrit précédemment se répète et finalement, seul un domaine est observable, les dislocations coins parfaites BA et AB ayant été annihilées, comme le montre la figure IV.5(g). La structure en

chevrons qui caractérise la reconstruction de l’Au(111) n’existe plus. Les simulations montrent ainsi une restructuration du réseau de dislocations sous une contrainte de traction orientée à $\theta = 45^\circ$. Nous avons remarqué que cette structure est stable, ou plutôt métastable, car elle est toujours présente lorsque nous revenons à $\sigma = 0$ GPa. De plus, nous pouvons observer sur la figure IV.5(g) la présence d’adatoms d’Au ainsi que de lacunes. Leur nombre et leur répartition semblent corrélés aux nombres des dislocations parfaites qui ont été annihilées pendant le processus.

Résumé

Les premiers stades de déformation montrent l’allongement d’un domaine et le rétrécissement du second. Puis, un mécanisme de recombinaison prend place et mène à l’annihilation des dislocations perçant la surface, corrélée avec la présence de défauts en surface. A la fin, le domaine $22 \times \sqrt{3}$ favorisé perpendiculaire à la sollicitation. Ainsi, exercer une contrainte de traction à $\theta = 45^\circ$ pourrait être intéressant pour nanostructurer la surface, sous la forme d’un réseau de dislocations à 1D.

• Compression uniaxiale

Des simulations similaires ont été effectuées, mais sous une contrainte de compression uniaxiale ($\sigma < 0$) à $\theta = 45^\circ$ (Fig.IV.7). La figure IV.7(a) montre la surface à $\sigma = 0$ GPa.

Comme précédemment, les dislocations perçant la surface AB et BA se déplacent par glissement sous l’effet de la contrainte, entraînant les dislocations partielles et provoquant l’allongement d’un domaine (Fig.IV.7(b)). Puis, la recombinaison de la dislocation AB avec la dislocation partielle $C\delta$ mène à la formation des dislocations CB et AC (Fig.IV.7(c)). Les premiers stades de déformation sont ainsi identiques à ceux observés dans le cas de la traction.

Cependant, entre $\sigma = 4,3$ GPa et $\sigma = 4,5$ GPa de contrainte, la dislocation AC se déplace par montée (mouvement perpendiculaire à leur plan de glissement, donc dans la direction $[2\bar{1}\bar{1}]$), ce qui se caractérise par l’émission d’adatoms à la surface qui sont visibles par en bleus foncés sur la figure IV.7(c)), tandis que les dislocations CB

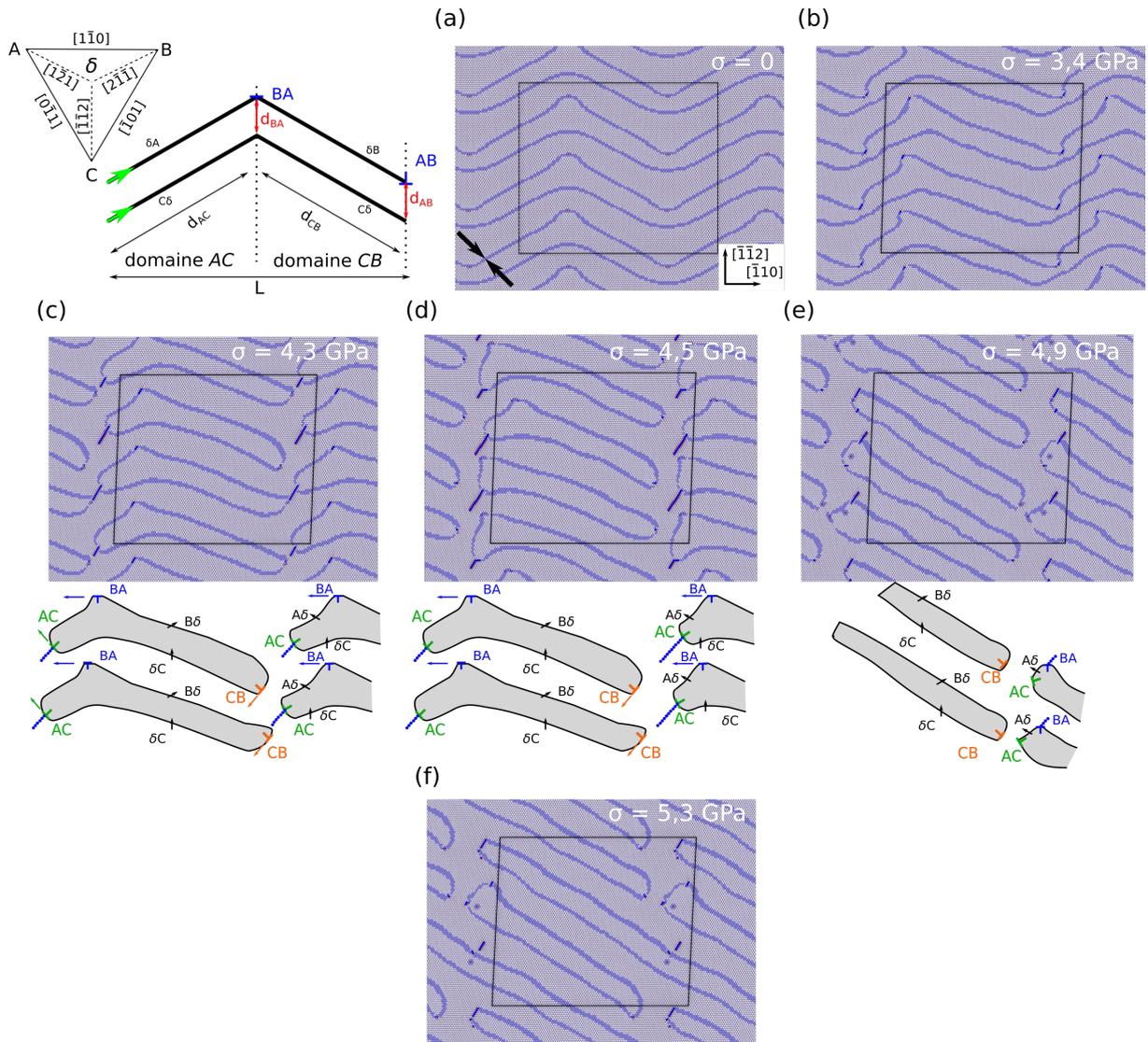


Figure. IV.7 – Évolution de la structure en chevrons de l’Au(111) sous une contrainte de compression à $\theta = 45^\circ$ (simulation dynamique à 300 K). Vue de dessus de la surface à (a) $\sigma = 0$ GPa, (b) $\sigma = 3,4$ GPa, (c) $\sigma = 4,3$ GPa, (d) $\sigma = 4,5$ GPa, (e) $\sigma = 4,9$ GPa et (f) $\sigma = 5,3$ GPa. Les atomes sont colorés en fonction du nombre de leurs premiers voisins. Le cadre noir schématise la boîte de simulation et la double flèche indique la direction de la contrainte uniaxiale.

et BA glissent. A $\sigma = 4,9$ GPa, la montée des dislocations AC se poursuit, augmentant le nombre d'adatoms présents à la surface (Fig.IV.7(d)). Les dislocations BA, qui continuent de glisser s'approchent finalement de ces adatoms, qui servent alors de sources de matières pour la montée des dislocations BA (Fig.IV.7(e)). A $\sigma = 5,3$ GPa, une série de recombinaisons entre certaines dislocations CB et les dislocations AC et BA conduisent à leur annihilation en laissant des défauts de surface (lacunes, adatoms). Finalement, la configuration finale montre, là aussi, que seul un domaine de la reconstruction subsiste, épinglé par des dislocations CB restantes.

Résumé

Sous l'effet d'une contrainte de compression orientée à $\theta = 45^\circ$, la montée et le glissement des dislocations de surface est à l'origine d'une modification de la structure en chevrons en une structure 1D qui est orienté selon une direction privilégiée. A la différence du cas précédent, le domaine $22 \times \sqrt{3}$ favorisé est parallèle à la contrainte. De plus, des adatoms sont présents en surface, ainsi que les dislocations perçant la surface, formant ainsi des sites de nucléation potentiels.

IV.2.2.2 $\theta = 60^\circ$

• Traction uniaxiale

La figure IV.8 présente l'évolution de la structure en chevrons de la surface d'un monocristal d'Au(111) sous une contrainte de traction uniaxiale ($\sigma > 0$) à $\theta = 60^\circ$ (Fig.IV.8). La figure IV.8(a) montre la surface à $\sigma = 0$ GPa.

Sous l'effet de la contrainte, les déplacements opposés des dislocations AB et BA entraînent les dislocations partielles, ce qui est à l'origine de l'allongement d'un domaine et le rétrécissement de l'autre, sans que la longueur totale des chevrons ne soit modifiée. Les résultats obtenus dans les premiers stades de la traction sont ainsi similaires à ceux obtenus lors de l'application d'une contrainte à $\theta = 45^\circ$.

A $\sigma = 3,1$ GPa, le glissement de certaines dislocations AB crée un pincement de la zone hc et mène à la recombinaison de AB avec la dislocation partielle $C\delta$ pour former des dislocations CB + AC (Fig.IV.8(d)). A $\sigma = 3,7$ GPa, les dislocations BA continuent

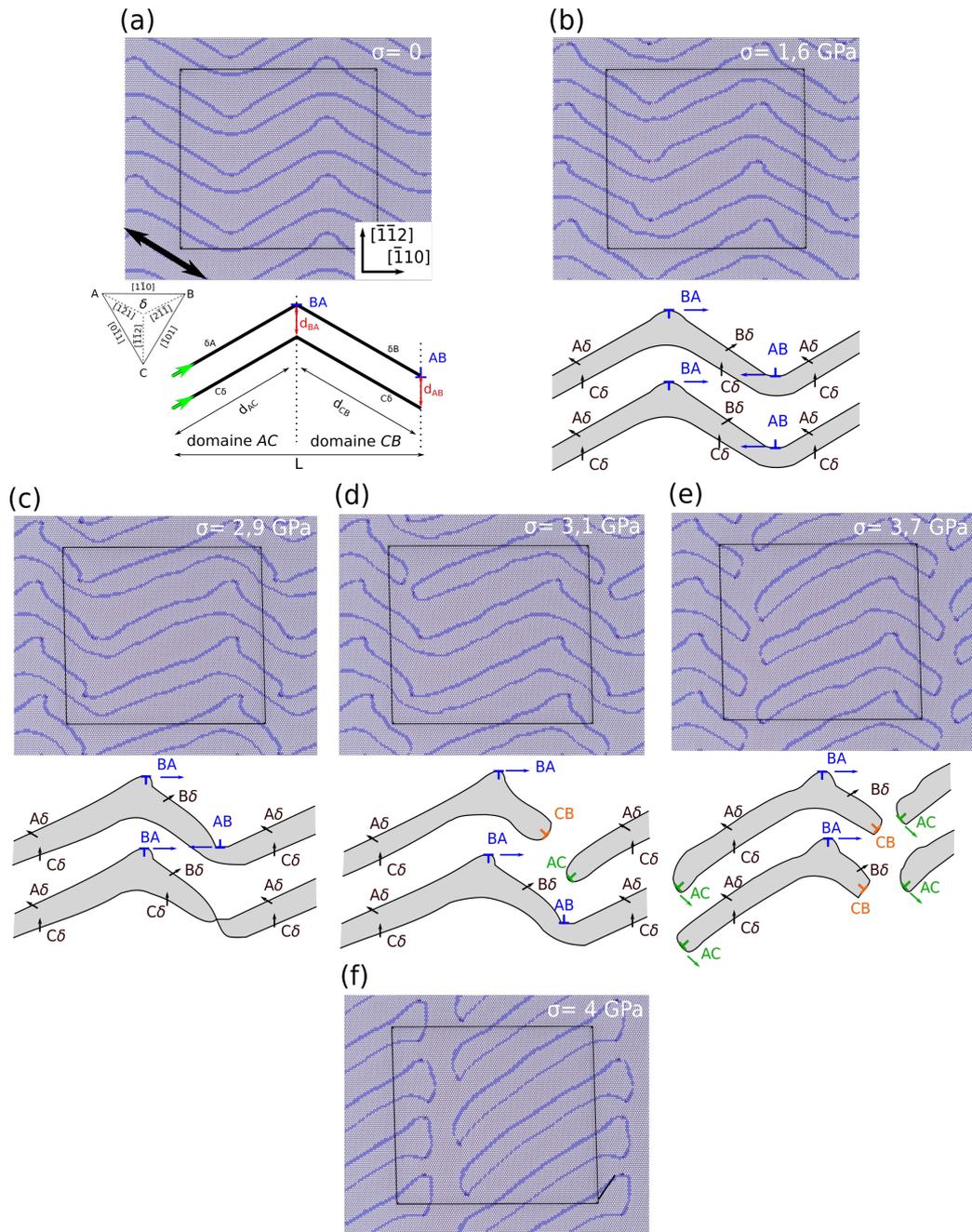


Figure. IV.8 – Évolution de la surface de l’Au(111) reconstruite en chevrons soumise à une contrainte de traction uniaxiale à $\theta = 60^\circ$ pendant une simulation de dynamique moléculaire à 300 K. Vue de dessus à (a) $\sigma = 0$ GPa, (b) $\sigma = 1,6$ GPa, (c) $\sigma = 2,9$ GPa, (d) $\sigma = 3,1$ GPa, (e) $\sigma = 3,7$ GPa, (f) $\sigma = 4$ GPa. Les atomes sont colorés en fonction du nombre de leurs premiers voisins. Le cadre noir schématise la boîte de simulation. La double flèche indique la direction de la contrainte.

de glisser. Sous l'effet de la contrainte, la dislocation nouvellement formée AC glisse le long de sa direction de glissement (Fig.IV.8(e)). Lorsque la contrainte augmente, de nouvelles dissociations de AB se produisent (Fig.IV.8(e)). Alors que le glissement des dislocations BA et AC se poursuit, les dislocations CB restent immobiles (IV.8(e)). A $\sigma = 4 \text{ GPa}$, nous pouvons noter que le domaine AC de la reconstruction a quasiment disparu.

Résumé

Les premiers stades de déformation présentent des similarités avec le cas d'une contrainte de traction orientée à $\theta = 45^\circ$. La configuration finale consiste en une reconstruction 1D orientée dans une direction privilégiée. Elle pourrait présenter un intérêt pour la nanostructuration de surface, avec un nombre de dislocations perçant la surface qui a augmenté, pouvant aussi accroître le nombre de sites préférentiels de nucléation pour des agrégats métalliques.

• Compression uniaxiale

Des simulations similaires ont été effectuées, mais sous une contrainte de compression uniaxiale ($\sigma < 0$) à $\theta = 60^\circ$ (Fig.IV.9). La figure IV.9(a) montre la surface à $\sigma = 0 \text{ GPa}$.

Comme lors de la traction, les dislocations AB et BA glissent sous l'effet de la contrainte et mène à l'augmentation d'un domaine au détriment du second (Fig.IV.9(b)). Cependant, lorsqu'une contrainte de $\sigma = 3,7 \text{ GPa}$ est atteinte, nous pouvons observer que les dislocations AB et BA sont animées d'un mouvement de montée qui se manifeste par l'émission d'adatoms en surface (Fig.IV.9(c)).

Au fur et à mesure que la contrainte augmente, le déplacement des dislocations AB et BA se poursuit et de plus en plus d'adatoms sont présents en surface. Nous pouvons noter que ce déplacement s'effectue suivant une direction non perpendiculaire à la direction de glissement, ce qui suggèrent que les dislocations sont animés d'un déplacement simultané en glissement et en montée. Pour des contraintes plus élevées, le déplacement de montée des dislocations AB et BA les amène dans la même

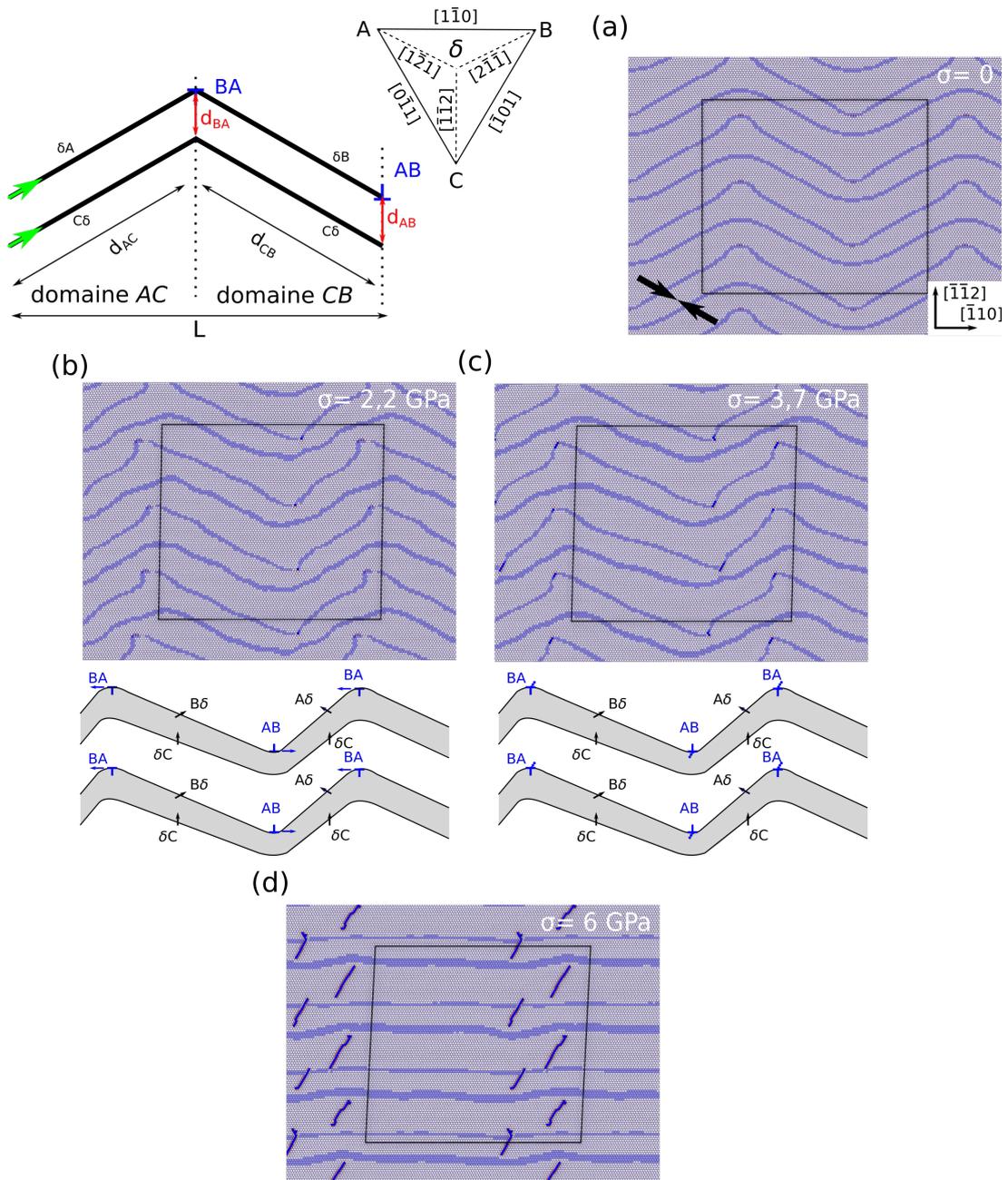


Figure. IV.9 – Évolution de la surface de l’Au(111) reconstruite en chevrons soumise à une contrainte de traction uniaxiale à $\theta = 60^\circ$ pendant une simulation de dynamique moléculaire à 300 K. Vue de dessus à (a) $\sigma = 0$ GPa, (b) $\sigma = 1,6$ GPa, (c) $\sigma = 2,9$ GPa, (d) $\sigma = 3,1$ GPa, (e) $\sigma = 3,7$ GPa, (f) $\sigma = 4$ GPa. Les atomes sont colorés en fonction du nombre de leurs premiers voisins. Le cadre noir schématise la boîte de simulation. La double flèche indique la direction de la contrainte.

direction de glissement. La configuration est attractive et les dislocations AB et BA se rapprochent l'une vers l'autre par glissement pour finalement s'annihiler (Fig.IV.9(d)).

Résumé

Une contrainte de compression exercée à $\theta = 60^\circ$ provoque simultanément le glissement et la montée des dislocations AB et BA. Un niveau de contrainte élevée provoque l'annihilation de ces dislocations et mène à la formation d'un réseau 1D, sans la présence de dislocations perçant la surface, mais avec un nombre significatifs d'amas d'atomes en surface.

IV.2.2.3 $\theta = 90^\circ$

- **Traction uniaxiale**

La figure IV.10 présente l'évolution de la structure en chevrons sous une contrainte de traction uniaxiale ($\sigma > 0$) à $\theta = 90^\circ$. La figure IV.10(a) montre la surface à $\sigma = 0$ GPa.

Les premiers changements significatifs n'apparaissent pas avant une contrainte de $\sigma = 4,4$ GPa. A ce niveau de contrainte, certaines dislocations AB se dissocient spontanément en deux dislocations coins perçantes CB + AC (en orange et vert clair respectivement sur la figure IV.10(b)). En outre, nous avons remarqué la formation spontanée de deux dislocations AC + CA, indiquées par des cercles verts sur la figure IV.10(b), dont les directions du demi-plan supplémentaire sont opposées. La nucléation de ces deux dislocations n'apparaît qu'à des niveaux de contraintes élevées. Sous l'effet de la contrainte, les dislocations nouvellement formées glissent et certaines se recombinaient avec les dislocations partielles de la reconstruction (Fig.IV.10(c)). Ces déplacements mène à une modification complexe et sans orientation privilégiée de la structure (Fig.IV.10(d)).

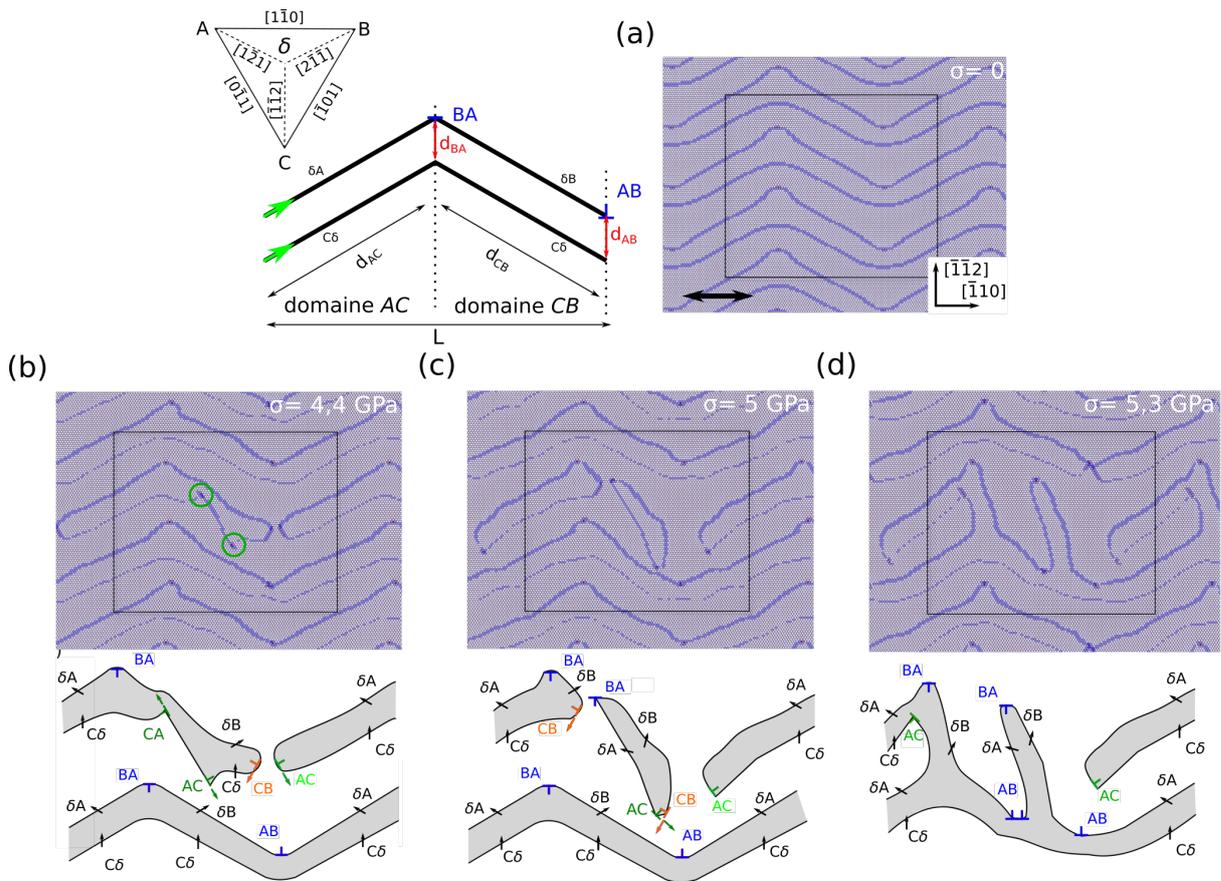


Figure. IV.10 – Évolution de la structure en chevrons de l’Au(111) lors d’une déformation par traction uniaxiale selon la direction $[\bar{1}10]$ (simulation dynamique à 300 K). Vue de dessus à (a) $\sigma = 0$, (b) $\sigma = 4,4$ GPa et (c) $\sigma = 5$ GPa. Les atomes sont colorés en fonction du nombre de leurs premiers voisins. Le cadre noir schématise la boîte de simulation. La double flèche indique la direction de la contrainte.

Résumé

L’effet d’une contrainte de traction orientée à $\theta = 90^\circ$ mène à la formation d’une structure sans orientation privilégiée de la reconstruction qui ne s’initie qu’à des niveaux de contraintes élevées et dont la potentialité pour la nanostructuration de surface semble limitée. Il faut cependant noter que la modification de la reconstruction s’initie par la dissociation spontanée de AB.

• Compression uniaxiale

Le dernier cas d'étude concerne des simulations effectuées en compression uniaxiale ($\sigma < 0$) à $\theta = 90^\circ$ (Fig.IV.11). La figure IV.11(a) montre la surface à $\sigma = 0$ GPa.

A partir d'une contrainte de $\sigma = 3,1$ GPa, les simulations montrent la présence d'adatoms d'Au à la surface. Ils sont visibles sur la figure IV.11(b) par une couleur bleu foncé. Les adatoms d'Au se localisent au niveau des dislocations perçant la surface, aux coudes des chevrons. Lorsque la contrainte augmente (Fig.IV.11(d)), de plus en plus d'adatoms sont présents et visibles en surface. La présence d'adatoms à la surface s'accompagne par un déplacement des dislocations AB et BA selon la direction $[\bar{1}\bar{1}2]$ et $[11\bar{2}]$ respectivement. Les simulations mettent ainsi en évidence que les dislocations perçant la surface se déplacent par montée pure dans le cas d'une compression à $\theta = 90^\circ$.

A $\sigma = 5,3$ GPa (Fig.IV.11(e)), les dislocations partielles s'alignent selon la direction de déformation $[\bar{1}10]$, alors qu'habituellement ces dislocations sont alignées préférentiellement selon une direction $\langle 112 \rangle$. Les dislocations coins AB et BA sont toujours présentes en surface et ne s'annihilent pas comme c'est le cas de la compression à $\theta = 60^\circ$. L'émission d'adatoms est à l'origine d'une évolution de la distance d_{BA} et d_{AB} séparant les dislocations BA- δC et AB- δC respectivement (Fig.IV.11(c)-(e)).

Résumé

Une contrainte de compression orientée à $\theta = 90^\circ$ est à l'origine de la montée pure des dislocations AB et BA qui se caractérise par l'émission d'adatoms en surface. La montée pure des dislocations AB et BA a pour conséquence de modifier la structure en chevrons en un réseau 1D, aligné selon l'axe de sollicitation. Ce processus pourrait ainsi être à l'origine d'une nanostructuration de la surface pour laquelle les dislocations partielles serviraient de motifs pour le dépôts d'atomes ou de molécules.

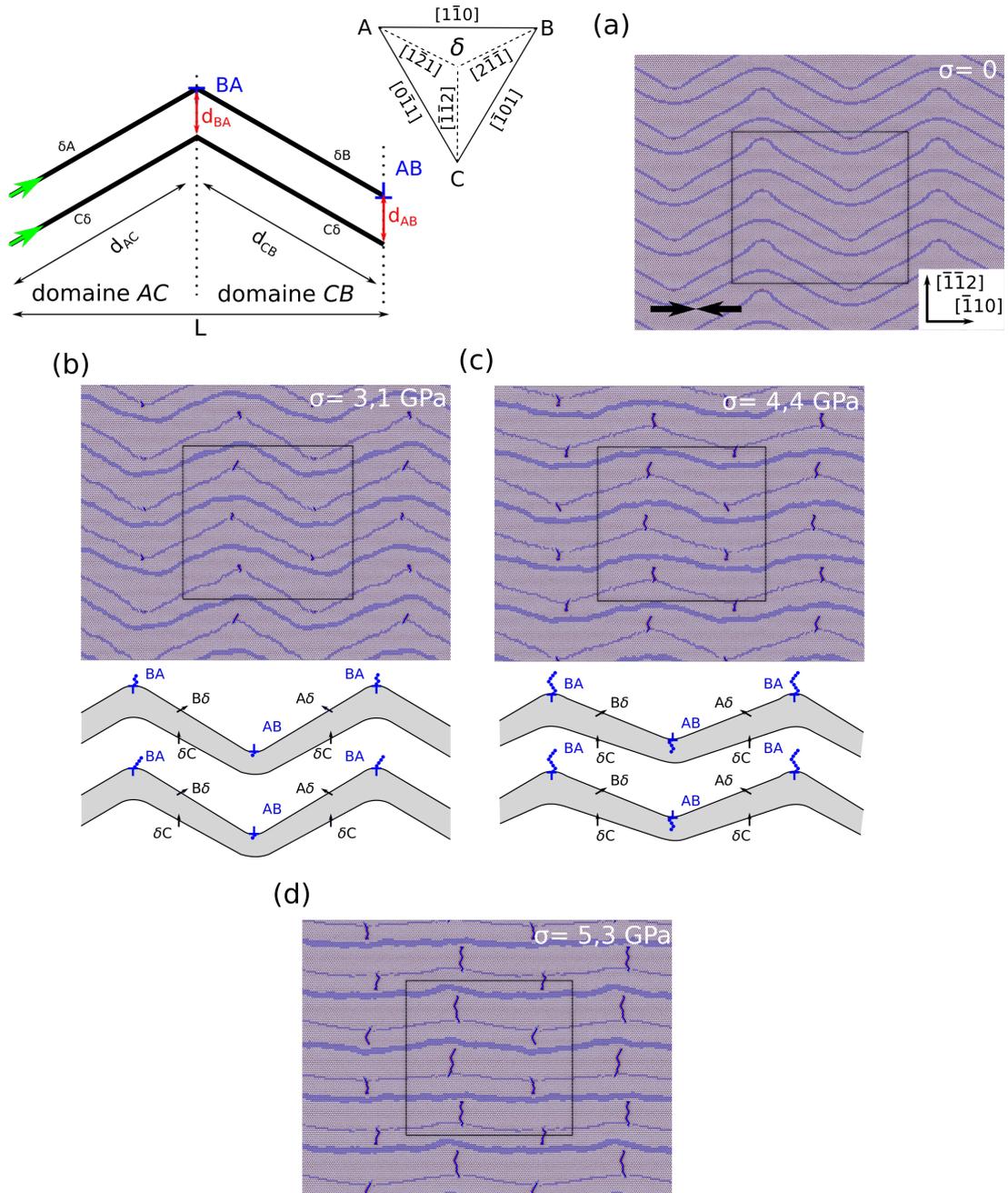


Figure. IV.11 – Évolution de la structure en chevrons de l’Au(111) sous une contrainte de compression à $\theta = 90^\circ$ (simulation dynamique à 300 K). Vue de dessus à (a) $\sigma = 0$ GPa, (b) $\sigma = 3,1$ GPa, (c) $\sigma = 4,4$ GPa et (d) $\sigma = 5,3$ GPa. Les atomes sont colorés en fonction du nombre de leurs premiers voisins. Le cadre noir indique la boîte de simulation. La double flèche représente la direction de la contrainte.

IV.2.2.4 Résumé des mécanismes

La figure IV.12 présente un bilan, sous forme de diagramme, de la succession des mécanismes de mobilité des dislocations de surface observés au cours de nos simulations et qui sont à l'origine de l'évolution sous contrainte de la structure en chevrons.

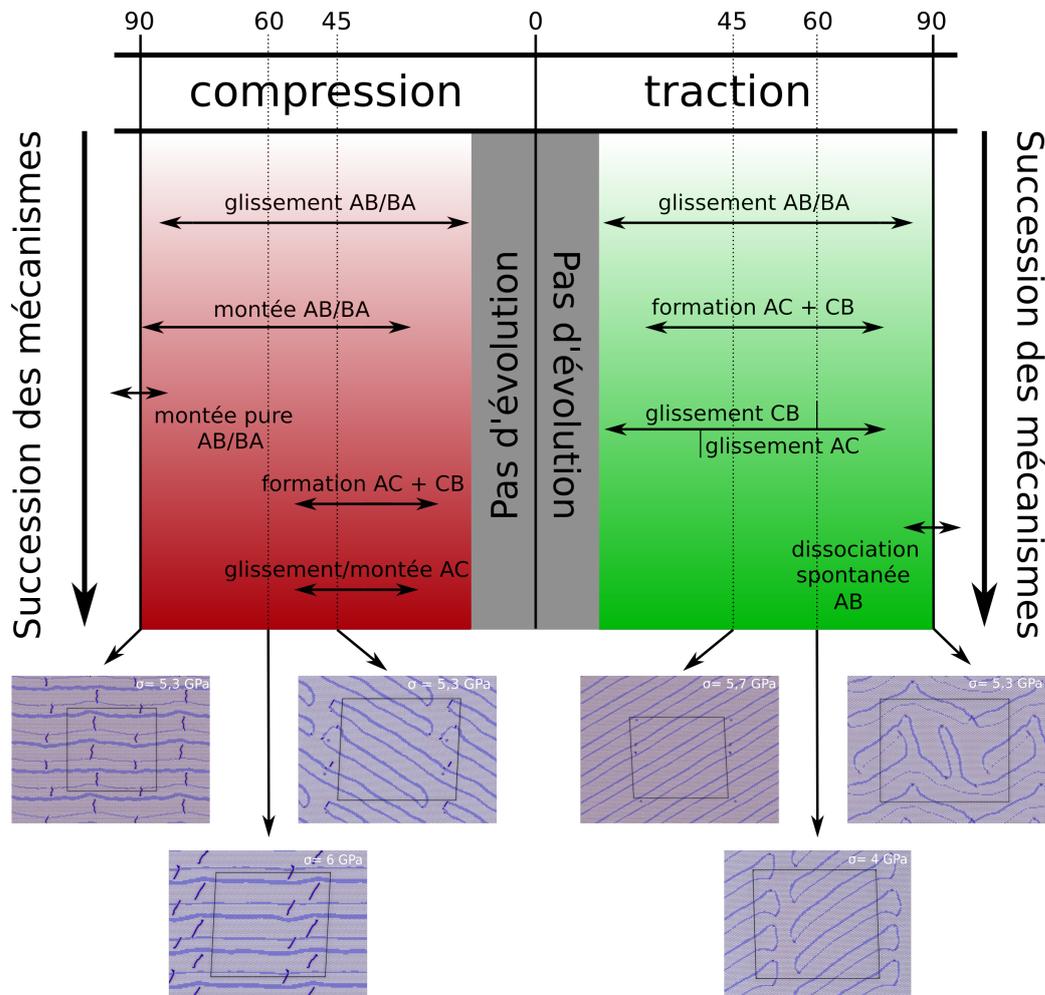


Figure. IV.12 – Bilan des mécanismes rencontrés dans les simulations de dynamique moléculaire.

Les simulations effectués avec les axes de contrainte uniaxiale orientés à 45°, 60° et 90° sont indiquées par des traits en pointillé. Ces dernières ont été complétées avec des simulations réalisées avec d'autres angles et non présentées dans le manuscrit, ce qui a permis d'identifier les domaines angulaire des différents mécanismes.

Mis à part pour des valeurs de $0^\circ < \theta < 15^\circ$ pour lesquelles aucun déplacement des dislocations n'a lieu, et pour des θ proche de 90° , l'évolution de la reconstruction de surface débute toujours par le glissement des dislocations AB et BA. En traction, le pincement des zones hc par les dislocations AB, conduisant à leur dissociation en dislocations AC et CB, est à l'origine d'une évolution significative de la reconstruction qui peut conduire, pour $30^\circ < \theta < 75^\circ$, (i) à l'annihilation complète de toutes les dislocations perçant la surface, (ii) à la disparition de la structure en chevrons et (iii) à la formation d'une reconstruction de surface unidimensionnelle. La montée des dislocations, absent des simulations en traction, est un mécanisme fréquent en compression et est à l'origine de diverses évolutions de la reconstruction

IV.2.3 Forces de montée et de glissement

Nous avons cherché à comprendre l'évolution de la structure en chevrons sous contrainte, observée numériquement, dans le cadre de la théorie de l'élasticité des dislocations. La contrainte $\bar{\sigma}$ génère une force sur les dislocations. La relation de Peach et Koehler exprime cette force par unité de longueur en fonction du tenseur des contraintes $\bar{\sigma}$, du vecteur de Burgers \vec{b} et de la ligne \vec{l} de la dislocation concernée [60] :

$$\vec{F} = (\vec{b} \cdot \bar{\sigma}) \wedge \vec{l}, \quad (\text{IV.15})$$

avec \vec{b} le vecteur de Burgers et \vec{l} le vecteur unitaire dans la direction de la ligne de dislocation. Cette force est perpendiculaire à la ligne de la dislocation. La force de Peach et Koehler peut se décomposer en une force de montée F_\perp , perpendiculaire au plan de glissement de normal \vec{n} et qui pointe dans la direction du demi-plan supplémentaire de la dislocation considérée :

$$F_\perp = ((\vec{b} \cdot \bar{\sigma}) \wedge \vec{l}) \cdot \vec{n}, \quad (\text{IV.16})$$

et en une force de glissement F_g :

$$F_g = (\vec{b} \cdot \bar{\sigma}) \cdot \vec{n} = \sigma_{ij} b_i n_j, \quad (\text{IV.17})$$

Dès que $F_g > 0$ (ou F_{\perp}), la force s'exerce sans le direction du vecteur de Burgers. Sur le graphique de la figure IV.13, nous avons tracé l'évolution des forces normalisées de montée F_{\perp}/σ et de glissement F_g/σ , en fonction de l'orientation θ de la contrainte uniaxiale $\sigma > 0$, s'exerçant sur les dislocations perçant la surface AB et BA. Les traits fins se réfèrent à nos cas d'étude par simulations atomistiques à $\theta = 45^\circ$ (Fig.IV.5), $\theta = 60^\circ$ (Fig.IV.8) et $\theta = 90^\circ$ (Fig.IV.10). Il est à noter que dans le cas d'une contrainte de compression ($\sigma < 0$), les courbes sont inversées.

IV.2.3.1 Rôle des dislocations AB et BA

Glissement des dislocations AB et BA

Le graphique de la figure IV.13(a) montre qu'à $\theta = 0^\circ$, les forces qui s'exercent sur AB et BA sont égales à 0 ($F_{\perp} = F_{gliss} = 0$), ce qui se confirme dans nos simulations où nous n'avons observé ni montée, ni glissement des dislocations AB et BA. Nos simulations, non présentées dans ce manuscrit, montrent qu'aucune modification significative de la reconstruction s'initie pour $0 \leq \theta < 15^\circ$ (zone bleue sur le graphique de la Fig.IV.13(a)) (limite fixée à 6 GPa pour rappel). Il faut cependant garder à l'esprit qu'une simulation à une contrainte plus élevée et/ou sur des temps plus longs pourrait générer une modification de la structure en chevrons pour $0^\circ < \theta < 15^\circ$.

Dès lors que $\theta \neq 0$ et $\theta \neq 90^\circ$, les forces de glissement sont non nulles. Nos simulations montrent en effet que les dislocations AB et BA glissent sous l'effet de la contrainte. Le glissement dépend de la contrainte projetée $\tau = m\sigma$ dans le système de glissement des dislocations de surface, avec $m = F_g/(\sigma b)$, le facteur de Schmid du système considéré. Nous pouvons en déduire que la contrainte projetée critique à partir de laquelle les dislocations AB et BA se déplacent doit être très faible. Les forces de glissement s'exerçant sur AB et BA sont les plus élevées lorsque la contrainte est orientée à $\theta = 45^\circ$. Nous comprenons ainsi pourquoi, pour une même contrainte uniaxiale σ , l'augmentation/diminution de la longueur des domaines AC et BC est plus prononcée à $\theta = 45^\circ$ que dans le cas où $\theta = 60^\circ$. Par exemple, à $\sigma = 3$ GPa, le ratio d_{AC}/d_{CB} vaut 1,9 à $\theta = 45^\circ$ et 1,7 à $\theta = 60^\circ$. Nous avons effectué des simulations avec des contraintes orientées entre $15^\circ \leq \theta \leq 75^\circ$. Dans tous les cas, un ratio inférieur à 1,9 a été observé.

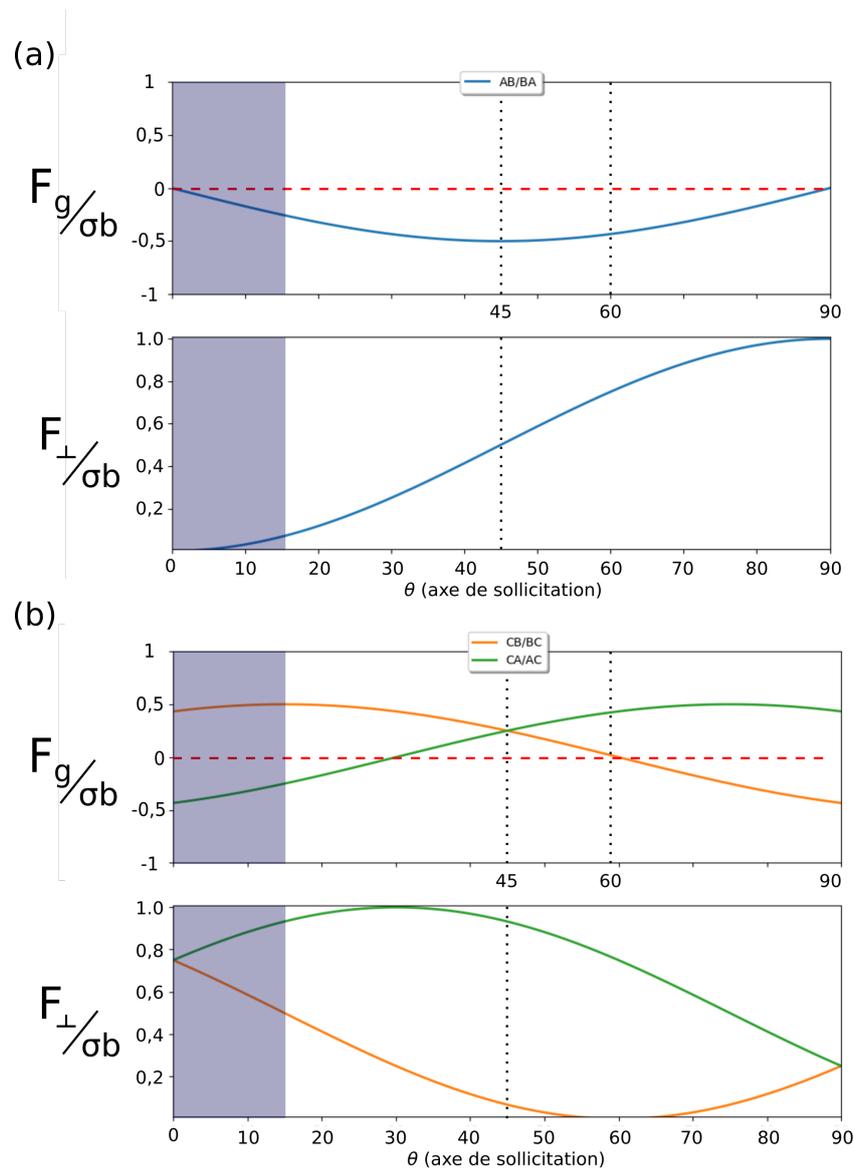


Figure. IV.13 – Évolution des forces de montée F_{\perp} et de glissement F_g , (a) pour les dislocations AB/BA et (b) pour les dislocations AC/CA et BC/CB, dans le cas d'une contrainte de traction en fonction de l'orientation de l'axe de sollicitation. La zone bleu-grise délimite les θ pour lesquelles aucune modification significative de la reconstruction n'a été observée.

Nos simulations montrent que, pour une contrainte de traction orientée à 45° et 60° , la modification de la reconstruction s'initie par le pincement de la dislocation AB avec la dislocation partielle $C\delta$ (cf. Fig.IV.5(c)-(d) et Fig.IV.8) qui mène à la formation

des dislocations AC et BC. Nous avons déterminé que la contrainte critique projetée à partir de laquelle le pincement s'initie est égale à $\tau_{pinc} = 1,7 \text{ GPa}$ à $\theta = 45^\circ$ et de seulement $1,3 \text{ GPa}$ à $\theta = 60^\circ$.

Dissociation des dislocations AB

Lorsque $\theta = 90^\circ$, la modification de la structure en chevrons est nucléée par la dissociation spontanée de AB en CB + AC (cf. Fig.IV.10(c)). A cet angle, la différence entre les forces de glissement s'exerçant sur AC et CB est la plus importante (cf. Fig.IV.13(b)). Supposons que les dislocations AB et BA peuvent se dissocier en deux autres dislocations parfaites :

$$BA \rightarrow BC + CA \quad (\text{IV.18})$$

$$AB \rightarrow AC + CB \quad (\text{IV.19})$$

A partir du graphique de la figure IV.13(b), nous trouvons que les forces de glissement agissant sur les dislocations pour $\theta = 90^\circ$ sont égales à :

— pour BC : $F_g = -\frac{\sqrt{3}}{4}\sigma b$

— pour CA : $F_g = \frac{\sqrt{3}}{4}\sigma b$

— pour AC : $F_g = \frac{\sqrt{3}}{4}\sigma b$

— pour CB : $F_g = -\frac{\sqrt{3}}{4}\sigma b$

Les forces de glissement s'exerçant sur les dislocations AC et CA ont le même signe, mais ces dislocations ont des vecteurs de Burgers différents, ce qui implique que les directions de glissement des dislocations AC et CA sont différentes. Ce raisonnement est aussi valable pour les dislocations BC et CB. Nous pouvons alors distinguer deux cas selon la direction des vecteurs de Burgers des dislocations considérés. Ces cas sont résumés sur la figure IV.14.

Le schéma (a) montre le cas de la dissociation de BA en BC + CA. Cette dissociation, de par la direction de glissement des dislocations BC et CA, mène à la formation

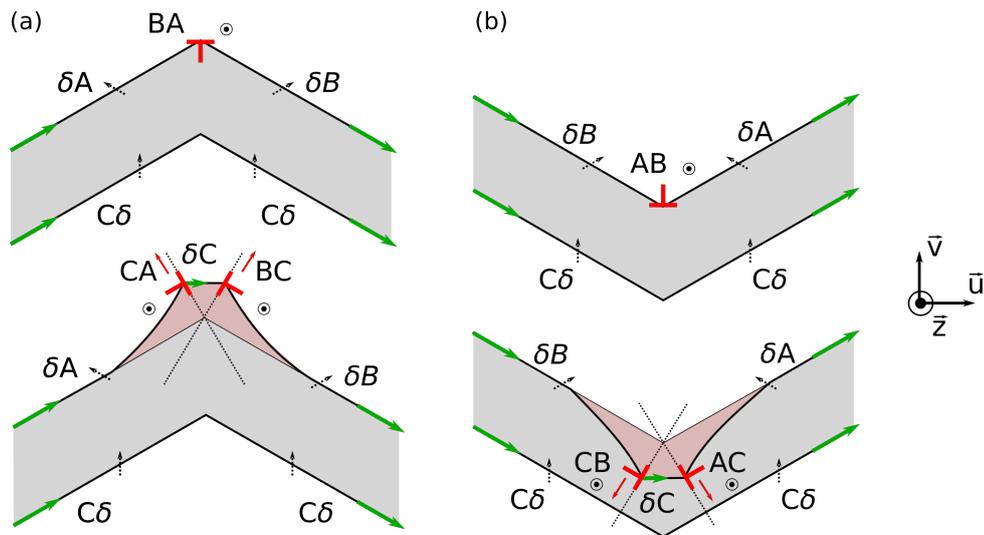


Figure. IV.14 – Schéma de l'évolution des deux coudes coude de la reconstruction en chevrons sous une contrainte de traction suivant \vec{u} dans le cas où la dislocation (a) BA et (b) AB se dissocie. Les flèches vertes et noires correspondent respectivement aux directions des lignes et Burgers des dislocations partielles. La faute d'empilement initiale est coloriée en gris, tandis que la création ou la suppression d'un défaut d'empilement est colorié en rouge.

d'un dipôle $C\delta/\delta C$ attractif. Le déplacement des dislocations conduit à un éloignement des deux dislocations du dipôle et à l'élargissement du défaut d'empilement, comme l'illustre la zone rouge. Ce processus entraîne une augmentation de l'énergie du défaut d'empilement. Dans ces conditions, la dissociation n'est pas favorable.

Cela n'est plus le cas lorsque nous regardons la dissociation de la dislocation AB en AC + CB (schéma (b)). Le dipôle formé par la dissociation est toujours attractif. Les deux dislocations du dipôle se rapprochent sous l'effet de la contrainte, mais le défaut d'empilement diminue. Ce mécanisme entraîne une baisse de l'énergie du système. De ce point de vue, la dissociation devient favorable, mais à des niveaux de contraintes élevées. Cependant, la dissociation spontanée de la dislocation AB observée numériquement à $\theta = 90^\circ$ pose question dans la mesure où elle s'initie à des contraintes élevées.

À $\theta = 0^\circ$, la dissociation est en théorie possible car les forces de glissements s'exerçant sur les dislocations AC/CA et CB/BC sont élevées. Cependant, cela mène à une configuration pour la dissociation qui implique une dislocation avec vecteur de Burgers plus grand que celui de la δC formée à $\theta = 90^\circ$.

Montée des dislocations AB et BA

Dans le cas où une contrainte de traction est considérée, nos simulations ne montrent pas de mécanisme de montée des dislocations AB et BA, alors que ce mécanisme est commun lorsqu'une contrainte de compression est considérée. Ceci est d'autant plus remarquable que, pour une contrainte de traction orientée à $\theta = 90^\circ$, les forces de glissement sont nulles, tandis que les forces de montée sont maximales pour les dislocations AB et BA (cf. graphique de la Fig.IV.13), sans pour autant que nous ayons observé de montée. De façon générale, le déplacement hors du plan de glissement d'une ligne de dislocation de caractère coin nécessite de la diffusion de matière, soit par enlèvement, soit au contraire, par apport de matière sur le demi-plan supplémentaire. Le schéma de la figure IV.15(a) illustre la montée d'une dislocation coin par la formation d'une paire de Frenkel (interstitiel + lacune). La diffusion d'un atome C appartenant à une rangée normal au plan du schéma entraîne le déplacement de la ligne de dislocation qui migre d'un espacement atomique en dehors de son plan de glissement d'origine et selon la direction du demi-plan supplémentaire. Dans ce cas, la montée est qualifiée de positive [61]. La montée peut se faire en sens inverse par absorption d'un interstitiel qualifiée alors de négative.

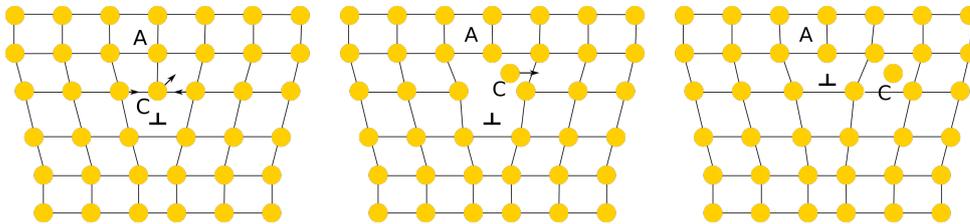


Figure. IV.15 – Montée d'une dislocation coin dans le massif par mécanisme (a) interstitiel. Le \perp symbolise la position de la dislocation et la direction du demi-plan supplémentaire [61].

Dans nos simulations atomistiques (cf. Fig.IV.11), la montée est associée à l'émission d'un atome du cœur de la dislocation vers la surface. Ce processus est proche de celui montré sur la figure IV.15. La différence est que les atomes émis lors de la montée migrent vers la surface (Fig.IV.11(d) à (f)), ce qui semble être le plus favorable énergétiquement, et non vers le massif ou dans la couche reconstruite qui possède une densité atomique plus élevée que celle du massif. A l'inverse, de ce fait, dans le cas de la traction, la montée est impossible car il manque un réservoir d'atomes, soit

en surface, soit dans le massif, pour autoriser ce mécanisme.

IV.2.3.2 Forces sur les dislocations AC et CB

L'évolution des forces de glissement et de montée s'exerçant sur les dislocations AC/CA et CB/BC est montrée sur le graphique de la figure IV.13(b) dans le cas où une contrainte de traction est considérée. Pour rappel, les courbes sont inversées dans le cas d'une contrainte de compression.

Pour une contrainte orientée à $\theta = 60^\circ$, les forces de glissement sont nulles pour les dislocations CB. Nos simulations montrent que, pour cet angle, les dislocations CB ne se déplacent pas (*cf.* Fig.IV.8). Cette observation est identique pour la dislocation AC lorsqu'une contrainte de traction est exercée à un angle de $\theta = 30^\circ$. A $\theta = 45^\circ$, les forces de montée et de glissement sont élevées pour les dislocations AC, ce qui explique que, pour une contrainte de compression, nous avons observé le glissement et la montée pour cette dislocation. Pour les mêmes raisons évoquées précédemment, les dislocations AC ne montent pas lorsqu'une contrainte de traction est considérée, car il n'y a pas de réservoir d'atomes à disposition pour autoriser ce mécanisme.

Nous avons également remarqué que la dissociation spontanée de AB à $\theta = 90^\circ$ pour une contrainte de traction a lieu où la différence entre les forces de glissement sur les dislocations AC et celle sur les dislocations BC est maximale. Il est intéressant de noter que les forces de glissement ne sont jamais nulles en même temps sur ces dislocations et donc, elles vont, à conditions qu'elles se forment, par leur déplacement, faire évoluer la reconstruction sous contrainte.

IV.2.3.3 Conclusion

Nos simulations montrent, comme nous pouvions s'y attendre, que l'évolution de la structure en chevrons est influencée par l'orientation de la contrainte uniaxiale. La modification de la reconstruction est toujours déclenchée par le déplacement par montée et/ou en glissement des dislocations AB et BA, ainsi que dans de plus rares cas par leur dissociation spontanée, menant à la formation des dislocations AC et BC. Sous l'effet de la contrainte, le déplacement des dislocations mène à des structures 1D, qui se caractérisent parfois par l'annihilation des dislocations et/ou la présence de défauts en surface (adatoms, lacunes). L'étude des forces agissant sur ces dislocations dans le

cadre de la théorie de l'élasticité nous a permis d'appréhender l'évolution de la structure en chevrons sous contrainte. Ainsi, les mécanismes, tels que les déplacements, les dissociations et les recombinaisons des dislocations, qui sont habituellement appliqués au massif, peuvent être utilisés pour des dislocations dont le cœur est pourtant localisé à proximité de la surface, même si, d'un point de vue plus quantitatif, la surface peut influencer la mobilité (vitesses...) de ces dislocations et notamment les contraintes de Peierls [69, 160–162].

IV.3 Confrontation à l'expérience

Nos observations expérimentales ont mis en évidence un glissement significatif des dislocations BA selon la direction $[\bar{1}10]$, sur une distance estimée à ≈ 5 nm. Ce déplacement est perceptible en prenant l'impureté comme repère sur la figure IV.16(a)-(b) qui présente la même zone que celle montrée en figure IV.2. Cependant, le mécanisme de glissement seul ne permet pas d'expliquer les résultats expérimentaux, car, dans l'hypothèse où seul ce mécanisme intervient, nous devrions observer expérimentalement après déformation, (i) une diminution de l'angle α du domaine AC et (ii), une augmentation de l'angle β du domaine CB. La mesure expérimentale des angles se montrent en désaccord avec la condition (i) (Fig.IV.16). De plus, nous avons noté que la distance séparant l'impureté et la dislocation BA du chevron 1 a augmentée. Cette donnée, couplée à la mesure de l'angle, suggère un déplacement par montée des dislocations perçant la surface selon la direction $[\bar{1}\bar{1}2]$.

Les observations STM indiquent que la montée ne concerne que les dislocations BA et est négative. Cela suggère que le processus de montée, observée expérimentalement, ne peut se faire que par absorption d'atomes ou émission de lacunes, ce qui semble avoir déjà été observé pour des dislocations perçant la surface [48, 68, 163]. Nos images STM semblent montrer la présence d'enfoncements localisés à proximité des dislocations BA (flèches bleues sur la figure IV.16(a)). Après déformation, ces enfoncements ne sont plus visibles (Fig.IV.16(b)). Nous pouvons alors supposer que des atomes ont diffusé vers ces enfoncements et, en les comblant, ont enclenché la montée négative des dislocations BA. Cette hypothèse trouve un écho dans les observations réalisées par Haseawa *et al.* [93] et par Jaklevic [94] *et al.*. Ces études ont en effet montré que des

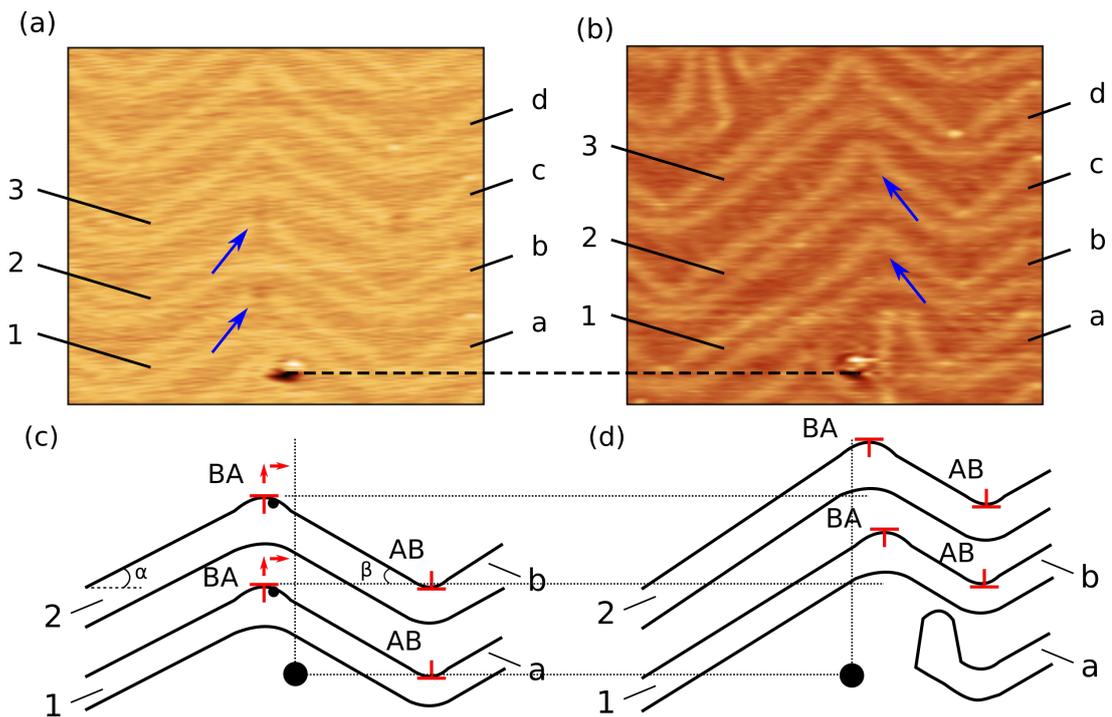


Figure. IV.16 – Images STM $43 \text{ nm} \times 37 \text{ nm}$ de la surface $\text{Au}(111)$: (a) avant et (b) après déformation à $\epsilon = 0,25 \%$. Schéma de l'évolution de la structure en chevrons (c) avant et (d) après déformation.

trous formés à la surface sont comblés par des atomes d' Au provenant de la surface, ce qui conduit à une évolution de la reconstruction [93].

Pour terminer, sur la figure IV.16(a), les chevrons 1, 2 et 3 sont associés à trois autres en partie visibles sur la droite, notés a, b et c. Les observations STM montrent que ce n'est plus le cas après déformation. En effet, le chevron 1 est connecté au chevron b, le chevron 2 au c et le chevron 3 au d. Ce décalage des chevrons peut s'expliquer par celui observé lors de la contrainte de traction à $\theta = 45^\circ$ montré sur les figures IV.5(e)-(f).

Nous avons schématisé l'évolution de la structure en chevrons, observée en STM, sur la figure IV.16(c)-(d). Puisque avant déformation (Fig.IV.16(c)), les dislocations BA des chevrons 1 et 2 sont épinglées à un enfoncement, nous pouvons supposer que c'est d'abord le mécanisme de montée négative qui se produit qui se caractérise par une augmentation des angles entre les dislocations BA et AB (Fig.IV.2(f)) et la disparition des enfoncements. Il est important de noter que la montée des dislocations est un processus thermiquement activé. Il est alors possible que la présence de défauts, tels que des

adatoms ou des enfoncements, facilite ce processus. Puis, sous l'effet d'une contrainte, une force de glissement s'exerce sur les dislocations BA, entraînant une augmentation de la longueur du domaine AC et une diminution de celle de CB (Fig.IV.16(d)). Ce processus de montée et glissement conduit ensuite à un « dézippage » des chevrons. Nous ne pouvons toutefois pas écarter l'hypothèse que la montée et le glissement des dislocations BA puissent se produire simultanément.

Cependant, dans le cas d'une sollicitation selon la direction $[\bar{1}10]$, le facteur de Schmid des systèmes de glissement des dislocations BA et AB est nul, car l'axe de sollicitation est parallèle aux directions des vecteurs de Burgers. Le glissement ne devrait pas *a priori* avoir lieu, ce que montre nos simulations à 90° . De plus, la montée négative n'a pas été mise en évidence dans ces mêmes simulations (cf. Fig.IV.11 et Fig.IV.10). De fait, il est possible que le chargement n'est pas localement orientée à 90° . Nous pouvons alors suggérer que c'est l'effet combiné de la contrainte induite par la trace de glissement et celle générée par la déformation globale qui est à l'origine de la modification de la structure en chevrons, observée expérimentalement.

A notre connaissance, Shaff *et al.* sont les seuls à avoir réalisé des expériences de déformation de la reconstruction de l'Au(111). Leur étude a porté sur un film mince d'Au(111) déposé sur un substrat de mica et déformé *in situ* par flexion à température ambiante. Dans la littérature, il n'existe aucune description ou image du dispositif de flexion, lequel est couplé à un STM sous ultra-vide. La figure IV.17 montre une séquence d'images STM d'un film mince d'Au(111) sous déformation appliquée allant de $\epsilon = 0$ à $\epsilon = 0,4\%$. Entre chaque incrément de déformation, un recuit à 350 K est effectué. La figure IV.17(a) est une image STM de la structure en chevrons avant déformation. Sous l'effet de la déformation, nous pouvons voir sur la figure IV.17(c), l'allongement d'un domaine de la reconstruction et le rétrécissement du second formant les chevrons. A $0,23\%$, nous pouvons voir que l'augmentation/diminution de la longueur des domaine se poursuit, tandis que certains domaines disparaissent, comme l'indique la flèche de la figure IV.17(c). Enfin, à $\epsilon = 0,4\%$, les dislocations coins perçant la surface sont annihilées et seul un domaine de la reconstruction est visible (Fig.IV.17(d)).

Pour une déformation de $0,17\%$, les mesures que nous avons extraites des images STM de la figure IV.17 mettent en évidence que le plus grand domaine est deux fois plus long que le second, ce qui est proche de nos valeurs théoriques et expérimentales. De plus, Schaff *et al.* ont montré que pour une déformation à $\epsilon = 0,4\%$, les dislocations

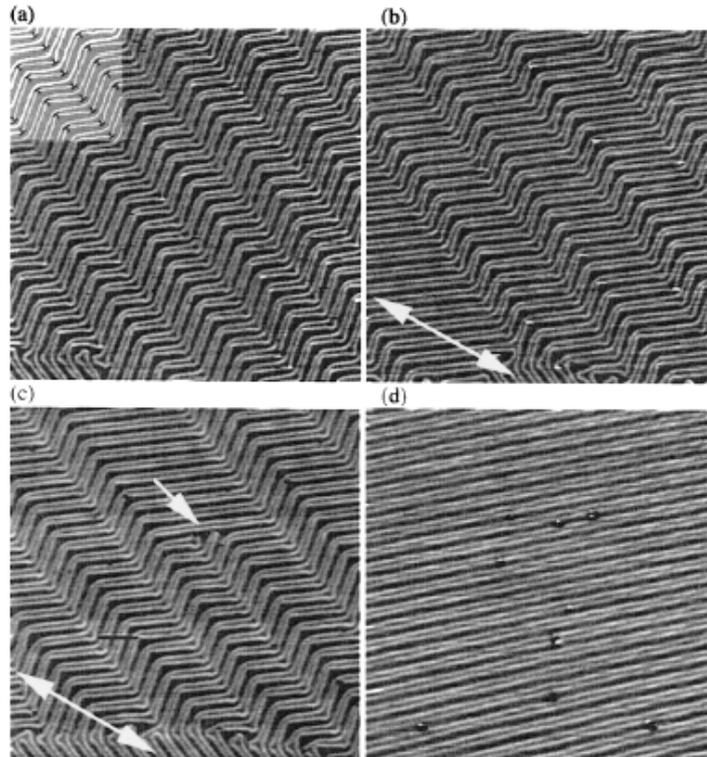


Figure. IV.17 – Images STM issues de [164]. Elles montrent la surface et la reconstruction pour différents taux de déformation. La double flèche indique la direction selon laquelle le substrat de mica est déformé. L'encart en haut de l'image (a) marque la position des dislocations parfaites. De a à d, la déformation augmente en passant de 0% à 0,17% puis 0,23% et enfin 0,4% en effectuant des recuits à 350K entre chaque incrément de déformation.

coins perçant la surface sont annihilés. Une étude plus attentive de la figure IV.17(d) met en évidence la présence de défauts à la surface. Ces défauts ne sont pas mentionnés par les auteurs. Ces défauts ne sont pas visibles à la surface avant déformation (Fig.IV.17(a)), mais apparaissent suite à l'évolution de la reconstruction en chevrons vers une reconstruction 1D. En se basant sur les différences de contrastes, nous pouvons faire l'hypothèse que ces défauts sont pour certains des trous et pour d'autres des adatoms. Nos simulations montrent que la présence de ces défauts est liée à l'annihilation des dislocations perçant la surface (Fig.IV.5(h)). Nos simulations suggèrent que leur nombre et leur taille dépendent du nombre de dislocations annihilées dans le processus. Ceci est aussi confirmé par les expériences menées par Biener *et al* qui ont montré que l'adsorption d'atomes de soufre sur la reconstruction de l'Au(111) anni-

hile les dislocations coins par éjection d'atomes [90]. Nos simulations montrent que les atomes d'Au sont relâchés à la surface pendant cette transition.

Nos résultats expérimentaux et numériques sont qualitativement en accord avec les résultats de Schaff *et al.*, même si le champ de contrainte induit par la flexion doit être cependant différent de celui induit par une contrainte uniaxiale.

IV.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'effet d'une contrainte uniaxiale sur la structure en chevrons. Nous avons montré expérimentalement qu'une contrainte de compression exercée sur un monocristal d'Au(111) est à l'origine d'une modification de la reconstruction, qui se traduit par l'allongement d'un domaine au détriment du second. Notre hypothèse est que la contrainte globale générée par la déformation appliquée est principalement responsable de la modification de la structure en chevrons. Les simulations en dynamique moléculaire ont mis en évidence que, sous l'effet d'une contrainte uniaxiale, les dislocations perçant la surface se déplacent par montée et/ou par glissement, entraînant les dislocations partielles dans leur déplacement. Ces déplacements sont à l'origine d'une modification de la structure en chevrons qui mènent vers des configurations 1D ou 2D plus ou moins orientées suivant des directions privilégiées. En particulier, une contrainte orientée à $\theta = 45^\circ$ est à l'origine de la disparition d'un domaine de la reconstruction, ainsi que de l'annihilation des dislocations perçant la surface associée à la présence de défauts en surface (lacunes, adatoms), observés expérimentalement et numériquement. Nous avons déterminé, en outre, que la modification de la structure en chevrons s'initie à partir de la dislocation AB soit par montée, soit par dissociation ou soit par glissement/recombinaison. Enfin, nous avons étudié les forces de glissement et de montée induites par la contrainte sur les dislocations de surface et nous avons montré que les mécanismes de déplacement de ces dislocations de surface peuvent s'expliquer par la théorie de l'élasticité.

Conclusion générale

Les travaux présentés dans ce manuscrit avaient pour objectif de trouver les conditions permettant de créer de nouvelles voies de nanostructuration de surface par l'intermédiaire d'une sollicitation mécanique. L'enjeu est de pouvoir conférer de nouvelles propriétés fonctionnelles aux matériaux en modifiant leur surface ou de créer des motifs permettant de fonctionnaliser ultérieurement cette surface par dépôt et croissance de molécules, nanoparticules ou agrégats métalliques. La piste suivie dans cette étude a ainsi consisté à exploiter ou modifier directement les reconstructions de surface déjà présentes sur certains matériaux à l'échelle atomique.

Dans ce contexte, nous nous sommes focalisés sur la reconstruction de la surface (111) de l'Au et sur l'influence que peuvent avoir des contraintes, qu'elles soient globales ou locales. Pour cela, la microscopie à effet tunnel sous ultra-vide est un outil de caractérisation intéressant. Le banc d'essai *Nanoplast* combine un microscope à effet tunnel sous environnement ultra-vide et un dispositif de sollicitation mécanique en compression. Cet instrument nous a permis d'observer *in situ* la surface de l'Au(111) à l'échelle atomique sous une déformation appliquée croissante. Pour comprendre les observations expérimentales, nous avons réalisé des simulations en dynamique moléculaire en utilisant un potentiel semi-empirique permettant de décrire la reconstruction de l'Au(111).

La première partie a consisté à étudier l'interaction entre marches (vicinales, traces

de glissement) et reconstruction. En particulier, nous avons mis en évidence une corrélation entre la largeur des terrasses et la longueur de la reconstruction. Nous avons démontré que ce comportement avait pour origine la relaxation des contraintes de surface, à la fois le long et dans la direction perpendiculaire aux marches vicinales. Puis, nous avons montré qu'une trace de glissement issue de l'émergence d'une dislocation en surface induit une réorganisation de la reconstruction, caractérisée par la formation de motifs en forme de U. Les simulations ont permis de mettre en évidence que la présence de décrochements de dimensions nanométriques le long de la trace de glissement était corrélée à cette modification. Ceci a confirmé le rôle principal de la trace de glissement qui agit comme une source d'atomes nécessaires à la réorganisation de la reconstruction.

La seconde partie s'est focalisée sur l'influence d'une contrainte uniaxiale sur la structure en chevrons. Nous avons montré que, sous l'effet de la contrainte, les dislocations perçant la surface pouvaient se déplacer par glissement et/ou par montée, entraînant les dislocations partielles de subsurface. En particulier, nous avons noté que, sous certaines conditions, les dislocations perçant la surface pouvaient s'annihiler laissant une configuration 1D quasiment parfaite. Enfin, à partir de la détermination des forces de glissement et de montée induites par la contrainte sur les dislocations perçant la surface, nous avons montré que les mécanismes de déplacement de ces dislocations pouvaient s'expliquer par la théorie des dislocations dans le cadre de l'élasticité linéaire.

La reconstruction de la surface (111) de l'Au, ainsi que les reconstructions de surface de nombreux matériaux métalliques, peuvent se décrire en terme de réseau de dislocations de subsurface. Il est intéressant de constater que la théorie des dislocations, habituellement utilisée dans le cas des matériaux massifs, peut également s'appliquer aux dislocations perçant la surface dont la ligne n'est que d'une épaisseur de couche atomique et permettre d'expliquer les mécanismes de déplacement de dislocations dont le cœur compact est pourtant localisé à proximité de la surface. Il reste toutefois quelques pistes à explorer, parmi lesquelles l'influence de la surface sur la mobilité (vitesses, contraintes de Peierls...) de ces dislocations.

Ces travaux ont démontré le potentiel d'une déformation mécanique pour piloter le réseau de dislocations décrivant la reconstruction de surface de l'Au(111). Ils ouvrent ainsi la voie à de nombreuses perspectives. D'un côté, l'apparition de traces

de glissement à la surface (111) de l'Au résultant d'une déformation plastique est un phénomène local, difficilement contrôlable et n'apparaît pas être un moyen raisonnable de modifier de façon ordonnée la reconstruction de surface. D'un autre côté, les simulations ont montré qu'il était possible de contrôler le déplacement des dislocations perçant la surface *via* l'orientation de la contrainte, afin de créer des structures 1D. Cependant, le passage de la théorie à la pratique rencontre un certain nombre d'obstacles. Par exemple, il est difficile d'augmenter les contraintes appliquées à un monocristal d'Au à cause de sa ductilité. Pour remédier à ce problème, nous pouvons envisager de déformer des films minces sur des substrats, ce qui permettrait d'augmenter leur limite d'élasticité, et donc, que les phénomènes plastiques puissent se produire à des contraintes plus élevées.

L'étape naturelle suivante serait de déposer des nanoparticules ou molécules sur les surfaces modifiées présentant une périodicité du réseau de dislocations à une échelle nanométrique et d'identifier comment elles s'y organisent. Il serait intéressant d'étudier comment des propriétés, optiques par exemple, seraient influencées par les différentes organisations possibles. Cela ouvre la voie à de nombreuses fonctionnalisations potentielles.

Bibliographie

- [1] R. P. FEYNMAN : There's plenty of room at the bottom. *In* California Institute of TECHNOLOGY, éditeur : *Engineering and Science magazine*, volume XXIII, 1960.
- [2] D. D. CHAMBLISS, R. J. WILSON et S. CHIANG : Nucleation of ordered ni island arrays on au(111) by surface-lattice dislocations. *Physical Review Letters*, 66(13), 1991.
- [3] D. D. CHAMBLISS, R. J. WILSON et S. CHIANG : Ordered nucleation of Ni and Au islands on Au(111) studied by scanning tunneling microscopy. *Journal of Vacuum Science & Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures*, 9(2):933, mars 1991.
- [4] I. CHADO, F. SCHEURER et J. P. BUCHER : Absence of ferromagnetic order in ultrathin rh deposits grown under various conditions on gold. *Physical Review B*, 64(094410), 2001.
- [5] B. VOIGTLÄNDER, G. MEYER et N. M. AMER : Epitaxial growth of thin magnetic cobalt films on Au (111) studied by scanning tunneling microscopy. *Physical Review B*, 44(18):10354, 1991.
- [6] O. FRUCHART, M. KLAUA, J. BARTHEL et J. KIRSCHNER : Self-organized growth of nanosized vertical magnetic Co pillars on Au (111). *Physical review letters*, 83(14): 2769, 1999.
- [7] S. PADOVANI, I. CHADO, F. SCHEURER et J. P. BUCHER : Transition from zero-dimensional superparamagnetism to two-dimensional ferromagnetism of Co clusters on Au (111). *Physical Review B*, 59(18):11887, 1999.
- [8] I. CHADO, C. GOYHENEX, H. BULOLOU et J. P. BUCHER : Cluster critical size effect during growth on a heterogeneous surface. *Physical Review B*, 69(085413), 2004.
- [9] M. CORSO, L. FERNÁNDEZ, F. SCHILLER et J. E. ORTEGA : Au(111)-Based Nanotemplates by Gd Alloying. *ACS Nano*, 4(3):1603–1611, 2010.
- [10] C. S. CASARI, S. FOGLIO, F. SIVIERO, A. LI BASSI, M. PASSONI et C. E. BOTTANI : Direct observation of the basic mechanisms of Pd island nucleation on Au(111). *Physical Review B*, 79(19), mai 2009.
- [11] H. BULOLOU, F. SCHEURER, P. OHRESSER, A. BARBIER, S. STANESCU et C. QUIRÓS : Structure of self-organized Fe clusters grown on Au(111) analyzed by grazing inci-

- dence x-ray diffraction. *Physical Review B*, 69(15), avril 2004.
- [12] N. A. KHAN et C. MATRANGA : Nucleation and growth of Fe and FeO nanoparticles and films on Au(111). *Surface Science*, pages 932–942, 2008.
- [13] T. ALLMERS et M. DONATH : Growth and morphology of thin Fe films on flat and vicinal Au(111) : a comparative study. *New Journal of Physics*, 11(10):103049, octobre 2009.
- [14] W.-C. LIN, H.-Y. CHANG, Y.-C. HU, Y.-Y. LIN, C.-H. HSU et C.-C. KUO : Manipulated nucleation of Fe nanostructures on Au(111) with combined growth methods. *Nanotechnology*, 21(1):015606, janvier 2010.
- [15] F. DONATI, A. MAIROV, C.S. CASARI, M. PASSONI et A. LI BASSI : Nucleation and growth mechanisms of Fe on Au(111) in the submonolayer regime. *Surface Science*, 606(7-8):702–710, avril 2012.
- [16] M. M. BIENER, J. BIENER, R. SCHALEK et C. M. FRIEND : Surface alloying of immiscible metals : Mo on Au(111) studied by STM. *Surface Science*, 594(1-3):221–230, décembre 2005.
- [17] J. A. MEYER, I. D. BAIKIE, E. KOPATZKI et R. J. BEHM : Preferential island nucleation at the elbows of the Au(111) herringbone reconstruction through place exchange. *Surface Science*, 365, 1996.
- [18] W. G. CULLEN et P. N. FIRST : Island shapes and intermixing for submonolayer nickel on Au(111). *Surface Science*, 420:53–64, 1999.
- [19] F. GRILLO, K. FRUCHTL, S. M. FRANCIS et N. V. RICHARDSON : Site selectivity in the growth of copper islands on Au(111). *New Journal of Physics*, 13, 2011.
- [20] J. BIENER, E. FARFAN-ARRIBAS, M. BIENER, C.M. FRIEND et R.J. MADIX : Synthesis of TiO₂ nanoparticles on the Au(111) surface. *The Journal of Chemical Physics*, 123(094705), 2005.
- [21] J. V. BARTH, G. COSTANTINI et K. KERN : Engineering atomic and molecular nanostructures at surfaces. *Nature*, 437(671), 2005.
- [22] T. YOKOYAMA, S. YOKOYAMA, T. KAMIKADO, Y. OKUNO et S. MASHIKO : Selective assembly on a surface of supramolecular aggregates with controlled size and shape. *Nature*, 413:619–621, 2001.
- [23] M. BOHRINGER, K. MORGENSTEIN, Schneider W. D., R. BERNDT, F. MAURI, A. DE VITA et R. CAR : Two-dimensional self-assembly of supramolecular clusters and chains. *Physical Review Letters*, 83(2), 1999.
- [24] S. CLAIR, S. PONS, K. BRUNE, H. Kern et J. V. BARTH : Mesoscopic metallosupramolecular texturing by hierarchic assembly. *Angew. Chem. Int. Edn Engl. (dans le presse)*, 44: 7294–7297, 2005.
- [25] J. YANG, D. SORDES, M. KOLMER, D. MARTROU et C. JOACHIM : Imaging, single atom contact and single atom manipulations at low temperature using the new ScientaOmicron LT-UHV-4 STM. *The European Physical Journal Applied Physics*, 73(1):10702, janvier 2016.

- [26] M. A. VAN HOVE, Koestner R.J., P.C. STAIR, Bibérian J.P., Kesmodel L.L., I. BARTOS et G. A. SOMORJAI : The surface reconstruction of the (100) crystal faces of iridium, platinum et gold. *Surface Science*, 103:189–217, 1981.
- [27] A.R. SANDY, S.G.J. MOCHRIE, D.M. ZEHNER, G. GRÜBEL, K.G. HUANG et D. GIBBS : Reconstruction of the pt(111). *Physical Review Letters*, 68(14), 1992.
- [28] J. V. BARTH, H. BRUNE, G. ERTL et R. J. BEHM : Scanning tunneling microscopy observations on the reconstructed Au (111) surface : Atomic structure, long-range superstructure, rotational domains, and surface defects. *Physical Review B*, 42(15):9307, 1990.
- [29] J. PERDEREAU, J.P. BIBERIAN et G.E. RHEAD : Adsorption and surface alloying of lead monolayers on (111) and (110) faces of gold. *Journal of Physics F : Metal. Phys*, 4:798, 1974.
- [30] J. C. HEYRAUD et J. J. MÉTOIS : Anomalous 13 422 diffraction spots from {111} flat gold crystallites : (111) surface reconstruction and moiré fringes between the surface and the bulk. *Surface Science*, 100(3):519–528, novembre 1980.
- [31] H. MELLE et E. MENZEL : superstructures on spherical gold crystal. *Z. Naturforsch*, 33a:282–289, 1978.
- [32] U. HARTEN, A. M. LAHEE, J. Peter TOENNIES et Ch WÖLL : Observation of a soliton reconstruction of Au (111) by high-resolution helium-atom diffraction. *Physical review letters*, 54(24):2619, 1985.
- [33] K. YAGI, K. TAKAYANAGI, K. KOBAYASHI, Y. OSAKABE, Y. TANISHIRO, et G. HONJO : Surface study by an uhv electron microscope. *Surface Science*, 86:174–181, 1979.
- [34] Y. TANISHIRO, H. KANAMORI, K. TAKAYANAGI, K. YAGI et G. HONJO : Uhv transmission electron microscopy on the reconstructed surface of (111) gold. *Surface Science*, 111:395–413, 1981.
- [35] K. TAKAYANAGI et K. YAGI : Monatom-high level electron microscopy of metal surfaces. *Transactions of the Japan Institute of Metals*, 24(6):337–348, 1983.
- [36] L. D. MARKS, V. HEINE et David J. SMITH : Direct observation of elastic and plastic deformations at Au (111) surfaces. *Physical review letters*, 52(8):656, 1984.
- [37] W. J. KAISER et R. C. JAKLEVIC : Direct observation of an ordered step surface reconstruction on Au (111) by scanning tunneling microscopy. *Surface Science Letters*, 182(3):L227–L233, 1987.
- [38] V. M. HALLMARK, S. CHIANG, J. F. RABOLT, J. D. SWALEN et R. J. WILSON : Observation of atomic corrugation on Au (111) by scanning tunneling microscopy. *Physical review letters*, 59(25):2879, 1987.
- [39] C. Wöls S. Chiang R.J. Wilson P.H. LIPPEL : Determination of atom positions at stacking-fault dislocations on au(111) bt scanning tunne-

- ling microscopy. *Physical Review B*, 39(11):7988, 1989.
- [40] H. Y. NIE, W. MIZUTANI et H. TOKUMOTO : Au(111) reconstruction observed by atomic force microscopy with lateral force detection. *Surface Science*, 311(1-2):L649-L654, mai 1994.
- [41] R. J. NEEDS, M. J. GODFREY et M. MANSFIELD : Theory of surface stress and surface reconstruction. *Surface Science*, 242(1-3):215-221, février 1991.
- [42] S. LEHWALD, F. WOLF, H. IBACH, B. M. HALL et D.L. MILLS : Surface vibrations on ni(110) : The role of surface stress. *Surface Science*, 192: 131-162, 1987.
- [43] Ž. CRLJEN, P. LAZIĆ, D. ŠOKČEVIĆ et R. BRAKO : Relaxation and reconstruction on (111) surfaces of Au, Pt, and Cu. *Physical Review B*, 68(19), 2003.
- [44] Brian W. DODSON : Many-Body Surface Strain and Surface Reconstructions in fcc Transition Metals. *Physical Review Letters*, 60(22):2288-2291, mai 1988.
- [45] D. WOLF : Should all surfaces be reconstructed? *Physical Review Letters*, 70(5), 1993.
- [46] D. SANDER : Surface stress : implications and measurements. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 7(1):51-57, février 2003.
- [47] W. HAISS : Surface stress of clean and adsorbate-covered solids. *Reports on Progress in Physics*, 64:591-648, 2001.
- [48] M. BOTT, M. HOHAGE, T. MICHELY et G. COMSA : Pt (111) reconstruction induced by enhanced Pt gas-phase chemical potential. *Physical review letters*, 70(10):1489, 1993.
- [49] R. C. CAMMARATA : Thermodynamic model for surface reconstruction based on surface stress effects. *Surface science*, 273(1-2):L399-L402, 1992.
- [50] H. IBACH : The role of surface stress in reconstruction, epitaxial growth and stabilization of mesoscopic structures. *Surface Science Reports*, 29:193-263, 1997.
- [51] A. JAAFAR, C. GOYHENEX et G. TRÉGLIA : Role of sp-d hybridization in the formation of stacking defects at metal surfaces. *Surface Science*, 602(15):2681-2688, août 2008.
- [52] A. JAAFAR et C. GOYHENEX : Formation of stacking defects at surfaces : From atomistic simulations to density functional theory calculations. *Solid State Sciences*, 12:172-178, 2010.
- [53] C. E. BACH, M. GIESEN, H. IBACH et T. L. EINSTEIN : Stress relief in reconstruction. *Physical review letters*, 78(22):4225, 1997.
- [54] S. OLIVIER, A. SAUL et G. TREGLIA : Relation between surface stress and (1x2) reconstruction for (110) fcc transition metal surfaces. *Applied Surface Science*, 212-213:866-871, 2003.
- [55] H. IBACH : *Physics of Surfaces and Interfaces*. Springer, 2006.

- [56] V. REPAIN, J. M. BERROIR, S. ROUSSET et J. LECOEUR : Interaction between steps and reconstruction on Au (111). *EPL (Europhysics Letters)*, 47(4):435, 1999.
- [57] Ch. WÖLL, S. CHIANG, R. J. WILSON et P. H. LIPPEL : Determination of atom positions at stacking-fault dislocations on Au (111) by scanning tunneling microscopy. *Phys. Rev. B.*, 39(11):7988, 1989.
- [58] C. B. CARTER et R. Q. HWANG : Dislocations and the reconstruction of (111) fcc metal surfaces. *Physical Review B*, 51(7):4730–4733, février 1995.
- [59] K. G. HUANG, Doon GIBBS, D. M. ZEHNER, A. R. SANDY et S. G. J. MOCHRIE : Phase behavior of the Au (111) surface : Discommensurations and kinks. *Physical review letters*, 65(26):3313, 1990.
- [60] J.P. HIRTH et J. LOTHE : *Theory of Dislocation*. 1982.
- [61] D. HULL et D. J. BACON : *Introduction to dislocations*. Butterworth-Heinemann, Oxford [Oxfordshire]; Boston, 4th ed édition, 2001.
- [62] C. WANG, H. WANG, T. HUANG, X. XUE, F. QIU et Q. JIANG : Generalized-stacking-fault energy and twin-boundary energy of hexagonal close-packed au : A first-principles calculation. *Scientific Reports*, 5(10213), 2015.
- [63] K. TAKAYANAGI, Y. TANISHIRO, K. YAGI, K. KOBAYASHI et G. HONJO : UHV-TEM study on the reconstructed surface of Au(111) : metastable $p'' \times p'$ and stable $p \times p'$ surface structure. *Surface Science*, 205:637–651, 1988.
- [64] F. YIN, S. KULJU, P. KOSKINEN, J. AKOLA et R. E. PALMER : Simple metal under tensile stress : layer-dependent herringbone reconstruction of thin potassium films on graphite. *Scientific Reports*, 5:10065, mai 2015.
- [65] H. BRUNE, M. GIOVANNI, K. BROMANN et K. KERN : Self-organized growth of nanostructure arrays on strain-relief patterns. *Nature*, 394:451–453, 1998.
- [66] W.L. LING, J.C. HAMILTON, K. THÜRMER, G.E. THAYER, J. de la FIGUERA, R.Q. HWANG, C.B. CARTER, N.C. BARTELT et K.F. MCCARTY : Herringbone and triangular patterns of dislocations in Ag, Au, and AgAu alloy films on Ru(0001). *Surface Science*, 600(9):1735–1757, mai 2006.
- [67] G. O. POTSCHEKE et R. J. BEHM : Interface structure and misfit dislocations in thin Cu films on Ru(0001). *Physical Review B*, 44(3):1442–1445, 1991.
- [68] A. K. SCHMID, N. C. BARTELT, J. C. HAMILTON, C. B. CARTER et R. Q. HWANG : Brownian motion of dislocations in thin films. *Physical review letters*, 78(18):3507, 1997.
- [69] J. de la FIGUERA, K. POHL, O. Rodríguez de la FUENTE, A. K. SCHMID, N. C. BARTELT, C. B. CARTER et R. Q. HWANG : Direct Observation of Misfit Dislocation Glide on Surfaces. *Physical Review Letters*, 86(17):3819–3822, avril 2001.

- [70] J. de la FIGUERA, A. K. SCHMID, N. C. BARTELT, K. POHL et R. Q. HWANG : Determination of buried dislocation structures by scanning tunneling microscopy. *Physical Review B*, 63(165431), 2001.
- [71] D. M. KOLB : Reconstruction phenomena at metal-electrolyte interfaces. *Progress in Surface Science*, 51(2):109–173, 1996.
- [72] H. IBACH, C. E. BACH, M. GIESEN et A. GROSSMANN : Potential-induced stress in the solid-liquid interface : Au(111) and au(100) in an hclo4 electrolyte. *Surface Science*, 375:107–119, 1997.
- [73] D. FUJITA, K. AMEMIYA, T. YAKABE, H. NEJOH, T. SATO et M. IWATSUKI : Anisotropic standing-wave formation on an Au (111)-(23 \times 3) reconstructed surface. *Physical review letters*, 78(20):3904, 1997.
- [74] W. CHEN, V. MADHAVEN, T. JAMNEALA et M.F. CROMMIE : Scanning tunnelin microscopy observations of an electronic superlattice at the surface of clean gold. *Physical Review Letters*, 80(7):1469–1472, 1998.
- [75] C. DIDOT, Y. FAGOT-REVURAT, S. PONS, B. KIERREN, C. CHATELAIN et D. MALTERRE : Reconstruction-induced multiple gaps in the weak coupling limit : The surface bands of Au(111) vicinal surfaces. *Physical Review B*, 74(8), août 2006.
- [76] F. LIBISCH, V. GERINGER, D. SUBRAMANIAM, J. BURGDÖRFER et M. MORGENSTERN : Diffractive-wave guiding of surface electrons on Au(111) by the herringbone reconstruction potential. *Physical Review B*, 90(3), juillet 2014.
- [77] S. ANDRIEU et P. MULLER : *Les surfaces solides : concepts et méthodes*. EDP Sciences, 2005.
- [78] H-C. JEONG et E. D. WILLIAMS : Steps on surfaces : experiment and theory. *Surface Science Reports*, 34(6–8):171–294, septembre 1999.
- [79] A. BARTOLINI, F. ERCOLESSI et E. TOSATTI : “Magic” vicinal surfaces stabilized by reconstruction. *Physical review letters*, 63(8):872, 1989.
- [80] M. SOTTO et J; C. BOULLIARD : Thermally induced transitions on clean stepped gold surfaces through leed. *surface Science*, 214:97–110, 1989.
- [81] R.J. PHANEUF, E. D. WILLIAMS et N. C. BARTELT : Temperature dependence of vicinal si(111) surfaces. *Physical Review B*, 38(3):1984–1993, 1988.
- [82] G. M. WATSON, Doon GIBBS, S. SONG, A. R. SANDY, S. G. J. MOCHRIE et D. M. ZEHNER : Faceting and reconstruction of stepped Au (111). *Physical Review B*, 52(16):12329, 1995.
- [83] V. REPAIN, J. M. BERROIR, S. ROUSSET et J. LECOEUR : Reconstruction, step edges and self-organization on the Au (111) surface. *Applied surface science*, 162:30–36, 2000.

- [84] M. CORSO, F. SCHILLER, L. FERNÁNDEZ, J. CORDÓN et J. E. ORTEGA : Electronic states in faceted Au(111) studied with curved crystal surfaces. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 21(35):353001, septembre 2009.
- [85] H. OKA et K. SUEKA : Connection of herringbone ridges on reconstructed au(111) surfaces observed by scanning tunneling microscopy. *Japanese Journal of Applied Physics*, 44(7B):5430–5433, 2005.
- [86] J. ENGBÆK, J. SCHIØTZ, B. DAHLMADSEN et S. HORCH : Atomic structure of screw dislocations intersecting the Au (111) surface : A combined scanning tunneling microscopy and molecular dynamics study. *Physical Review B*, 74(19), novembre 2006.
- [87] A. R. SANDY, S. G. J. MOCHRIE, D. M. ZEHNER, K. G. HUANG et Doon GIBBS : Structure and phases of the Au (111) surface : X-ray-scattering measurements. *Physical Review B*, 43(6):4667, 1991.
- [88] P. KOWALCZYK, W. KOZŁOWSKI, Z. KLUSEK, W. OLEJNICZAK et P.K. DATTA : STM studies of the reconstructed Au(111) thin-film at elevated temperatures. *Applied Surface Science*, 253(10):4715–4720, 2007.
- [89] B. K. MIN, X. DENG, D. PINNADUWAGE, R. SCHALEK et C. M. FRIEND : Oxygen-induced restructuring with release of gold atoms from Au(111). *Physical Review B*, 72(12):121410, 2005.
- [90] M. M. BIENER, J. BIENER et C. M. FRIEND : Revisiting the s-au(111) interaction : Static or dynamic? *Langmuir*, 21:1668–1671, 2005.
- [91] F. YIN, R. PALMER et Q. GUO : Nanoscale surface recrystallization driven by localized electric field. *Physical Review B*, 73(7), 2006.
- [92] F. YIN, R. PALMER et Q. GUO : Facing of nanoscale fingers on the (111) surface of gold. *Surface Science*, 600, 2006.
- [93] Y. HASEGAWA et Ph. AVOURIS : Manipulation of the Reconstruction of the Au(111) Surface with the STM. *Science*, 258(5089):1763–1765, 1992.
- [94] R. C. JAKLEVIC et L. ELIE : Scanning tunneling microscope observation of surface diffusion on an atomic scale : Au on au(111). *Physical Review Letters*, 60(2):120–123, 1988.
- [95] Y. I. FRANKEL et T. KONTOROVA : *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, 8(11340), 1938.
- [96] O. M. BRAUN et Y. S. KIVSHAR : Nonlinear dynamics of the krenkel-kontorova model. *Physics Reports*, 306, 1998.
- [97] Y. OKWAMOTO et K. H. BENNEMANN : Theory for soliton reconstruction of the Au (111) surface. *Surface Science*, 186(3):511–522, 1987.
- [98] M. EL-BATANOUNY, S. BURDICK, K. M. MARTINI et P. STANCIOFF : Double-sine-Gordon solitons : A model for misfit dislocations on the Au (111) reconstructed surface. *Physical review letters*, 58(26):2762, 1987.
- [99] N. TAKEUCHI, C. T. CHAN et K. M. HO : Au (111) : A theoretical study

- of the surface reconstruction and the surface electronic structure. *Physical Review B*, 43(17):13899, 1991.
- [100] R. RAVELO et M. EL-BATANOUNY : Molecular-dynamics study of the reconstructed Au (111) surface : Low temperature. *Physical Review B*, 40(14):9574, 1989.
- [101] Y. WANG, N. S. HUSH et J. R. REIMERS : Simulation of the Au (111) - (22 × 3) surface reconstruction. *Physical Review B*, 75(23), juin 2007.
- [102] F. HANKE et J. BJÖRK : Structure and local reactivity of the Au(111) surface reconstruction. *Physical Review B*, 87(23), juin 2013.
- [103] A. P. SEITSONEN : Electronic structure of reconstructed au(111) studied with density functional theory. *Surface Science*, 643:150–155, 2016.
- [104] E. TORRES et G. A. DILABIO : A Density Functional Theory Study of the Reconstruction of Gold (111) Surfaces. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(29):15624–15629, juillet 2014.
- [105] . GASPARI, C. A. PIGNEDOLI, R. FASEL, M. TREIER et D. PASSERONE : Atomistic insight into the adsorption site selectivity of stepped Au(111) surfaces. *Physical Review B*, 82(4):041408, juillet 2010.
- [106] H. BULOUE et C. GOYHENEX : Local strain analysis of the herringbone reconstruction of Au(111) through atomistic simulations. *Physical Review B*, 65(4), janvier 2002.
- [107] F. ERCOLESSI, A. BARTOLINI, M. GARFALO, M. PARRINELLO et E. TOSATTI : Au surface reconstruction in the glue model. *Surface Science*, 189:636–640, 1987.
- [108] F. ERCOLESSI, M. PARRINELLO et E. TOSATTI : Simulations of gold in the glue model. *Philosophical Magazine A*, 58(1):213–226, 1988.
- [109] U. TARTAGLINO, E. TOSATTI, D. PASSERONE et F. ERCOLESSI : Bending strain-driven modification of surface reconstructions : Au(111). *Physical Review B*, 65(24), juin 2002.
- [110] X-Q. WANG : Anomalous surface phonons of the reconstructed Au (111) : A molecular-dynamics simulation. *Physical review letters*, 67(10): 1294, 1991.
- [111] R. RAVELO et M. EL-BATANOUNY : Molecular-dynamics studies of temperature-dependent structural transitions on fcc (111) metallic surfaces. *Physical Review B*, 47(19):12771, 1993.
- [112] S. NARASIMHAN et D. VANDERBILT : Elastic stress domains and the herringbone reconstruction on Au(111). *Physical Review Letters*, 69(10):1564–1567, septembre 1992.
- [113] T. M. TRIMBLE, R. C. CAMMARATA et K. SIERADZKI : The stability of fcc (111) metal surfaces. *Surface Sciences*, 531:8–20, 2003.
- [114] C. GOYHENEX et H. BULOUE : Theoretical insight in the energetics of co adsorption on a reconstructed au(111) substrate. *Physical Review B*, 63(235404), 2001.
- [115] H. SAKAGUCHI : Herringbone pattern for an anisotropic complex

- Swift-Hohenberg equation. *Physical Review E*, 58(6):8021, 1998.
- [116] S. QUAN, L. HE et Y. NI : Tunable mosaic structures in van der waals layered materials. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 20:25428–25436, 2018.
- [117] T. J. ROUSSEL, E. BARRENA, C. OCAL et J. FARAUDO : Predicting supramolecular self-assembly on reconstructed metal surfaces. *Nanoscale*, 0(1-3), 2014.
- [118] G. BINNIG, H. ROHRER, Ch. GERBER et E. WEIBEL : Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy. *Physical Review Letters*, 49(1):57–61, juillet 1982.
- [119] G. BINNIG, H. ROHRER, Ch. GERBER et E. WEIBEL : 7 \ifmmode\times\else\texttimes\fi{} 7 Reconstruction on Si(111) Resolved in Real Space. *Physical Review Letters*, 50(2):120–123, janvier 1983.
- [120] Y. NAHAS, F. BERNEAU, J. BONNEVILLE, C. COUPEAU, M. DROUET, B. LAMONGIE, M. MARTEAU, J. MICHEL, P. TANGUY et C. TROMAS : An experimental UHV AFM-STM device for characterizing surface nanostructures under stress/strain at variable temperature. *Review of Scientific Instruments*, 84(10):105117, 2013.
- [121] M. BOTT, T. MICHELY et G. COMSA : Design principles of a variable temperature scanning tunneling microscope. *Review of Scientific Instruments*, 66(8):4135–4139, août 1995.
- [122] M. S. HOOGEMAN, D. Glastra van LOON, R. W. M. LOOS, H. G. FICKE, E. de HAAS, J. J. van der LINDEN, H. ZEIJLEMAKER, L. KUIPERS, M. F. CHANG et M. A. J. KLIK : Design and performance of a programmable-temperature scanning tunneling microscope. *Review of Scientific instruments*, 69(5), 1998.
- [123] J. P. IBE, P. P. BEY JR., S. L. BRANDOW, R. A. BRIZZOLARA, N. A. BURNHAM, D. P. DiLELLA, K. P. LEE, C. R. K. MARRIAN et R. J. COLTON : On the electrochemical etching of tips for scanning tunneling microscopy. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 8(3750), 1990.
- [124] MV R. MURTY, T. CURCIC, A. JUDY, B. H. COOPER, A. R. WOLL, J. D. BROCK, S. KYCIA et R. L. HEADRICK : X-ray scattering study of the surface morphology of Au (111) during Ar⁺ ion irradiation. *Physical review letters*, 80(21):4713, 1998.
- [125] MV R. MURTY, T. CURCIC, A. JUDY, B. H. COOPER, A. R. WOLL, J. D. BROCK, S. KYCIA et R. L. HEADRICK : Real-time x-ray scattering study of surface morphology evolution during ion erosion and epitaxial growth of Au (111). *Physical Review B*, 60(24):16956, 1999.
- [126] A. RAI, J. NAYAK et S. ROY BARMAN : Temporal evolution and nature of nanostructures on Au(111). *Surface Science*, 625:97–103, 2014.
- [127] P. KLAPETEK : *Quantitative Data Processing in Scanning Probe Microscopy 2nd Edition*. elsevier, 2018.

- [128] S. PLIMPTON : Computational limits of classical molecular dynamics simulations. *Computational materials science*, 4(4):361–364, 1995.
- [129] E. POLAK et G. RIBIÈRE : Note sur la convergence de méthode de directions conjuguées. *Revue française d'informatique et de recherche opérationnelle*, 3:35–43, 1969.
- [130] L. VERLET : Computer "experiments" on classical fluids. *Physical review*, 159(1):98, 1967.
- [131] Ercolessi F. : *A molecular dynamics primer*. Trieste, Juin 1997.
- [132] C BECQUART et M. PEREZ : *Dynamique moléculaire appliquée aux matériaux*, volume 136. Technique de l'ingénieur édition, 2010.
- [133] Murray S. DAW et M. I. BASKES : Semiempirical, Quantum Mechanical Calculation of Hydrogen Embrittlement in Metals. *Physical Review Letters*, 50(17):1285–1288, 1983.
- [134] M. J. STOTT et E. ZAREMBA : Quasiatoms : An approach to atoms in nonuniform electronic systems. *Physical Review B*, 22(4):1564, 1980.
- [135] S. D. MURRAY et M. L. BASKES : Embedded-atom method : derivation and applications to impurities, surfaces and other defects in metals. *Physical Review B*, 29(12), 1984.
- [136] M. I. BASKES : Application of the embedded-atom method to covalent materials : A semiempirical potential for silicon. *Physical Review Letters*, 59(23), 1987.
- [137] M. I. BASKES : Modified embedded-atom potentials for cubic materials and impurities. *Physical Review B*, 46(5):2727, 1992.
- [138] B-J. LEE, J-H. SHIM et M. I. BASKES : Semiempirical atomic potentials for the fcc metals Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, Al, and Pb based on first and second nearest-neighbor modified embedded atom method. *Physical Review B*, 68(14), 2003.
- [139] D. CHAURAUD, J. DURINCK, M. DROUET, L. VERNISSE, J. BONNEVILLE et C. COUPEAU : Influence of terrace widths on au(111) reconstruction. *Physical Review B*, 96(045410), 2017.
- [140] S. RYU, C. R. WEINBERGER, M. I. BASKES et W. CAI : Improved modified embedded-atom method potentials for gold and silicon. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 17(7):075008, 2009.
- [141] V.B. SHENOY : Atomistic calculations of elastic properties of metallic fcc crystal surfaces. *Physical Review B*, 71(094104), 2005.
- [142] Robert C. CAMMARATA : Surface and interface stress effects in thin films. *Progress in surface science*, 46(1):1–38, 1994.
- [143] J. A. ZIMMERMANN, H. GAO et F. F. ABRAHAM : Generalized stacking fault energies for embedded atom fcc metals. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 8:103–115, 1999.
- [144] G. SIMMONS et H. WANG : *Single Crystal Elastic Constants and Calculated Aggregate Properties : A Handbook*. 1971.

- [145] A. STUKOWSKI : Extracting dislocations and non-dislocation crystal defects from atomistic simulation data. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 18(8):015012, 2009.
- [146] A. STUKOWSKI et K. ALBE : Extracting dislocations and non-dislocation crystal defects from atomistic simulation data. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 18(8):085001, 2010.
- [147] B. SALANON et P. HECQUET : Stress on vicinal surfaces. *Surface Science*, 412–413:639–644, 1998.
- [148] W. LI, H. DUAN, K. ALBE et J. WEISSMÜLLER : Line stress of step edges at crystal surfaces. *Surface Science*, 605(947), 2011.
- [149] J. WEISSMÜLLER et H. DUAN : Cantilever bending with rough surfaces. *Physical Review Letter*, 101(146102), 2008.
- [150] N. SHIMONI, O. BIHAM et O. MILLO : Current-induced surface dislocations on thin gold films. *Surface science*, 414(1):L925–L931, 1998.
- [151] S. BROCHARD, P. BEAUCHAMP et J. GRILHE : Energies of the atomic steps formed on low index surfaces of fcc metals. *Physical Magazine Letters*, 77(3):125–134, 1998.
- [152] C. COUPEAU, O. CAMARA, M. DROUET, J. DURINCK, J. BONNEVILLE, J. COLIN et J. GRILHÉ : Slip-trace-induced vicinal step destabilization. *Physical Review B*, 93(4):041405, janvier 2016.
- [153] L. VITOS, H.L. SKRIVER et J. KOLLAR : the formation energy for steps and kinks on cubic transition metal surfaces. *Surf. Sci.*, 425:213–223, 1999.
- [154] T. MICHELY et G. COMSA : Temperature dependence of the sputtering morphology of Pt (111). *Surface Science*, 256(3):217–226, 1991.
- [155] J. IKONOMOV, K. STARBOVA, H. IBACH et M. GIESEN : Measurement of step and kink energies and of the step-edge stiffness from island studies on pt(111). *Physical Review B*, 75(245411), 2007.
- [156] G. PRÉVOT, L. BARBIER et P. STEADMAN : Step interactions on pt(111) vicinal surfaces determined by grazing incidence x-ray diffraction : Influence of the step orientation. *Surface Science*, 604:1265–1272, 2010.
- [157] S. A. ARGON et W. C. MOFFATT : Climb of extended edge dislocations. *Acta Metallurgica*, 29, 1981.
- [158] G. MILLS, H. JONSSON et G. SCHENTER : Reversible work transition state theory : application to dissociative adsorption of hydrogen. *Surface Science*, 324:305–334, 1995.
- [159] G. HENKELMAN et H. JONSSON : Improved tangent estimate in the nudged elastic band method for finding minimum energy paths and saddle points. *Journal of Chemical Physics*, 113(22), 2000.
- [160] L. B. FREUND : The driving force for glide of a threading dislocation in a strained epitaxial layer on a sub-

- strate. *Journal of Mechanics Physics Solids*, 38(5):657–679, 1989.
- [161] F.R.N. NABARRO : Fifty-year study of the peierls-nabarro stress. *Materials Science and Engineering A*, 234-236(67-76), 1997.
- [162] C-L. LEE et S. LI : A half-space peierls–nabarro model and the mobility of screw dislocations in a thin film. *Acta Materialia*, 55:2149–2157, 2007.
- [163] K. CHRISTMANN, G. ERTL et H. SHIMIZU : Model studies on bimetallic cu/ru catalysts. *Journal of catalysis*, 61:397–411, 1980.
- [164] O. SCHAFF, A. K. SCHMID, N. C. BARTELT, J. de la FIGUERA et R. Q. HWANG : In-situ STM studies of strain-stabilized thin-film dislocation networks under applied stress. *Materials Science and Engineering : A*, 319:914–918, 2001.

Résumé

L'évolution de la reconstruction de surface de l'Au(111) sous contrainte-déformation est étudiée dans le cadre d'une approche, à la fois expérimentale par microscopie à effet tunnel sous environnement ultra-vide couplée à un dispositif en compression, et numériquement par simulations en dynamique moléculaire. Dans un premier temps, nous étudions l'interaction entre les marches atomiques (vicinales ou traces de glissement) et la reconstruction. Nous montrons notamment expérimentalement une forte dépendance de la longueur de la reconstruction avec la largeur des terrasses, en très bon accord avec les simulations atomistiques. Nous démontrons de manière quantitative que ce comportement provient de la relaxation des contraintes de surface, à la fois le long et perpendiculairement aux marches atomiques. Par la suite, nous montrons que l'apparition d'une trace de glissement, résultant de l'émergence d'une dislocation à la surface, induit une réorganisation de la reconstruction, caractérisée par la formation d'un motif en forme de U. En outre, nous observons expérimentalement la présence de décrochements le long de la trace. Les simulations confirment que ces décrochements sont corrélés avec la modification de la reconstruction. Dans un second temps, nous axons l'étude sur l'évolution de la reconstruction en chevrons sous contrainte-déformation appliquée. Les observations expérimentales montrent qu'une contrainte de compression macroscopique est à l'origine d'une modification de la structure en chevrons. Les simulations en dynamique moléculaire permettent d'analyser l'influence de l'orientation de la contrainte sur les dislocations perçant la surface. Nous montrons qu'une réorganisation irréversible de la structure en chevrons a lieu, se caractérisant par l'annihilation des dislocations perçant la surface et la suppression de la structure en chevrons.

Mots-clés: microscopie à effet tunnel, dynamique moléculaire, Au, reconstruction de surface, contrainte-déformation, marches atomiques

Abstract

The evolution of the surface reconstruction of the Au(111) under stress-strain is studied in the context of an experimental approach, both by tunneling microscopy under ultra-vacuum environment coupled to a compression device, and numerically by molecular dynamics simulations. At first, we study the interaction between atomic steps (vicinal or slip traces) and reconstruction. In particular, we show experimentally a strong dependence of the length of the reconstruction with the width of the terraces, in very good agreement with the atomistic simulations. We quantitatively demonstrate that this behavior originates from the release of surface stress, both along and perpendicular to the atomic steps. Subsequently, we show that the appearance of a slip traces, resulting from the emergence of dislocations at the surface, induces a reorganization of the reconstruction, characterized by the formation of a U-shaped pattern. We also observe experimentally the presence of kinks along the trace. The simulations confirm that these kinks are correlated with the modification of the reconstruction. At last, the study focuses on the evolution of the chevron pattern under applied stress-strain. Experimental observations highlight that a macroscopic compressive strain involved a modification of the herringbone structure. Molecular dynamics simulations allow to analyze the influence of stress orientation on surface threading dislocations. We show that an irreversible reorganisation of the herringbone structure takes place, characterized by the annihilation of the surface threading dislocations and the lifting of the herringbone structure.

Keywords: scanning tunneling microscopy, molecular dynamics, Au, surface reconstruction, strain-stress, atomic steps