

# **Morphologie de surface et ordre chimique : faces vicinales d'alliage cuivre-palladium**

**Sylvain Goapper**

*Service de Recherche sur les Surfaces et l'Irradiation de la Matière  
CEA Saclay*

Face simple d'alliage

Cu<sub>3</sub>Au(100)  
Dosch et coll.(1988)

Désordre chimique induit par la surface  
Profil oscillant de ségrégation

Face vicinale d'élément pur

Cu(1,1,11)  
Masson et coll.(1994)

Energie de cran  
Interaction entre marches

Face vicinale d'alliage  
Cu<sub>3</sub>Pd (1,1,11)

Ordre chimique

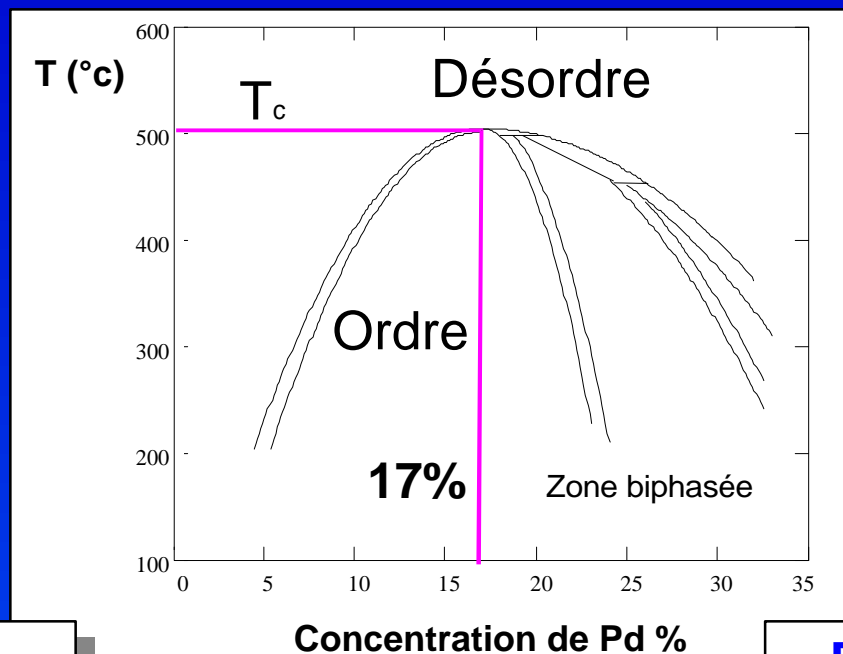
Morphologie

Couplage ?

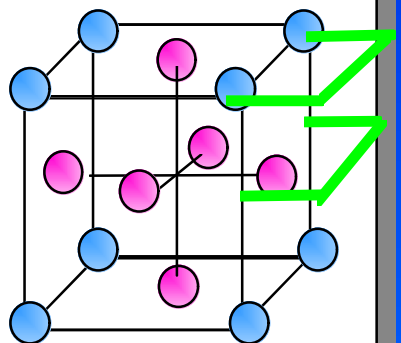
# L'alliage Cu<sub>3</sub>Pd

choix du  
système Cu<sub>3</sub>Pd

- mesures en volume  
*Ricolleau et coll.*
- T<sub>c</sub> élevé (778 K)

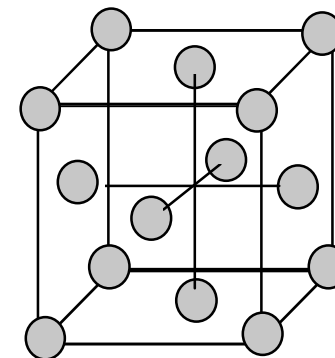


Ordre L1<sub>2</sub>



Mixte Cu-Pd  
Pur Cu

Désordre A1



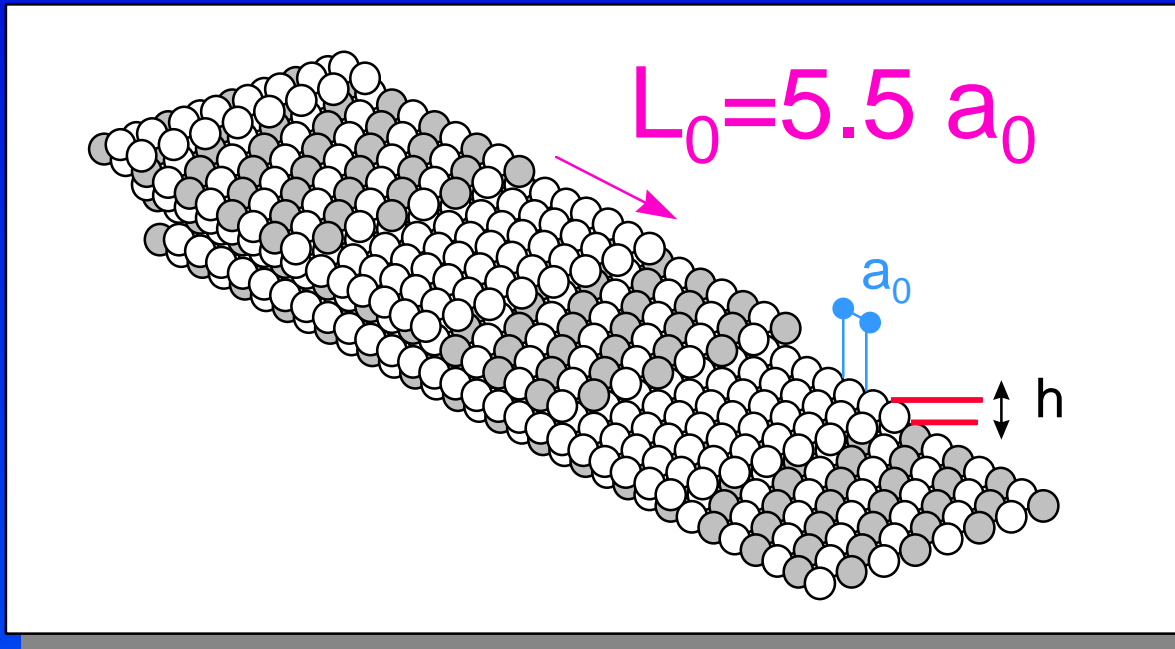
Transition du 1er ordre  
sur réseau fixe

# Plan

- ⇒ • Coupe idéale de volume
- *Morphologie d'équilibre de la surface à 300 K*
  - \* *STM*
- *Analyse statistique - Energie de cran*
- *Structure hors équilibre - Cinétique de mise en ordre*
  - \* *STM, Diffraction d'hélium*
- *Morphologie d'équilibre en fonction de la température*
  - \* *Diffraction d'hélium*
- *Liaison morphologie et ordre chimique*
  - \* *Diffraction de rayons X*
- *Conclusion*

# Coupe idéale de volume

angle de coupe =  $7.32^\circ$



$$a_0 = 2.55 \text{ \AA}$$

$$L_0 = 14 \text{ \AA}$$

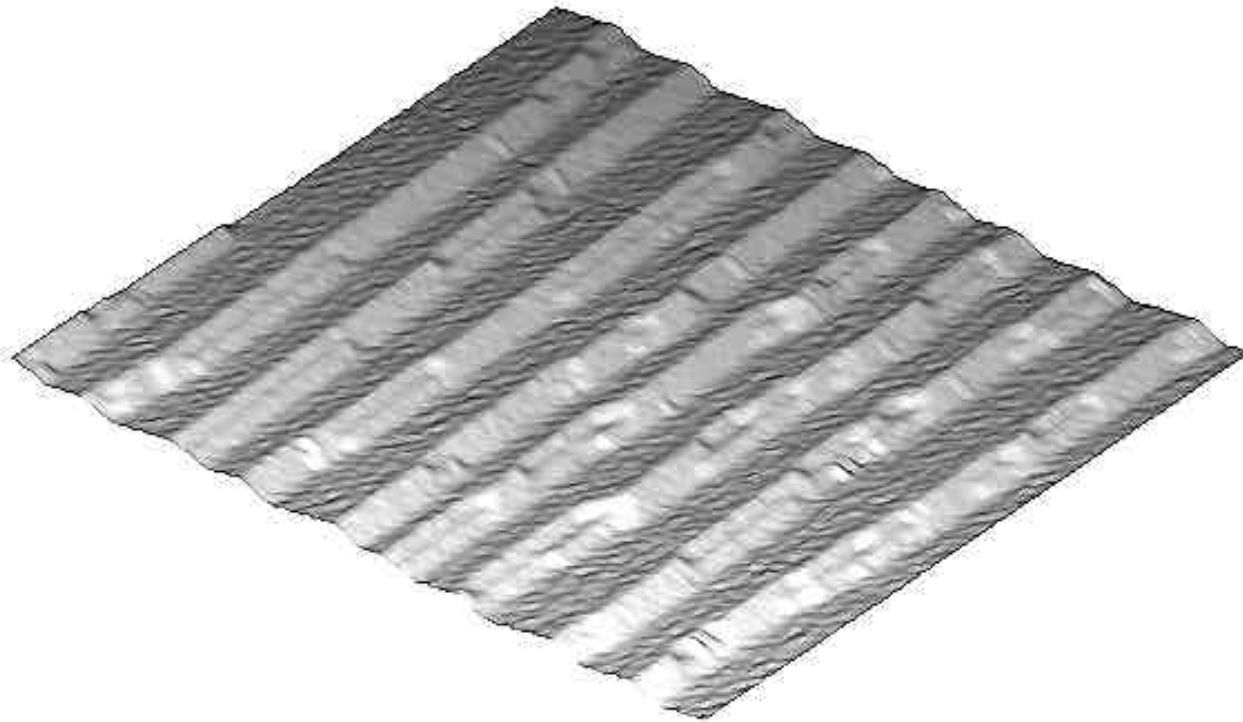
$$h = 1.8 \text{ \AA}$$

⇒ Terrasses de nature différente

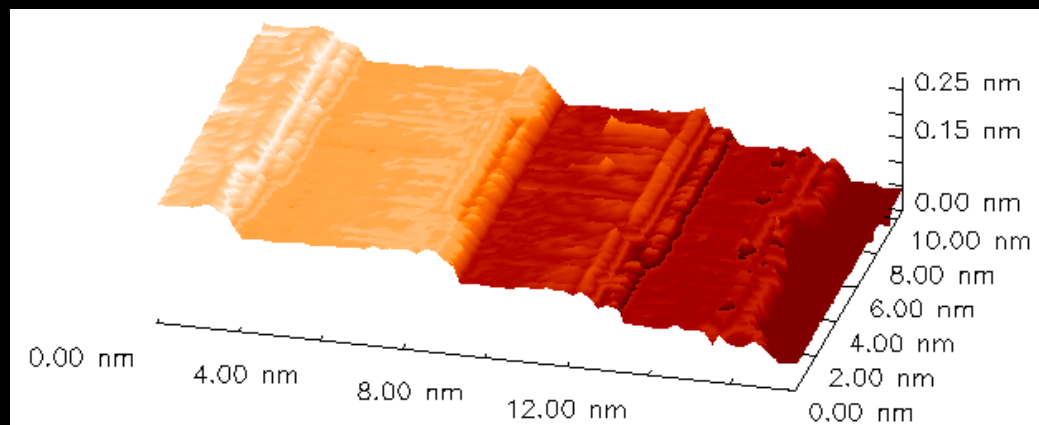
Stabilité ?

# Observation STM à 300K

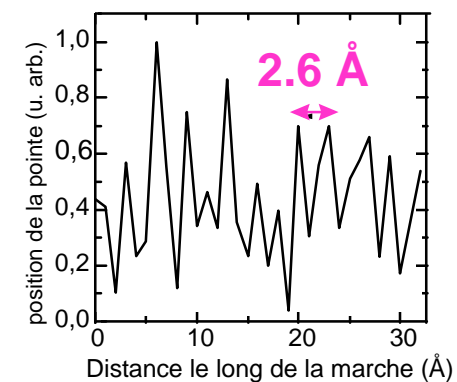
- bombardement Ar<sup>+</sup> 1 heure
- recuit à T<sub>c</sub>-T=15 K pendant 48 heures



300 Å x 300 Å



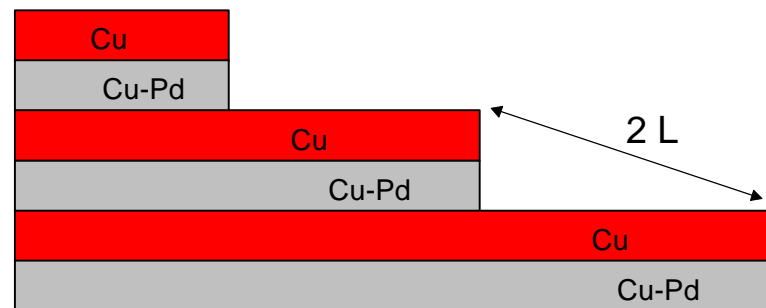
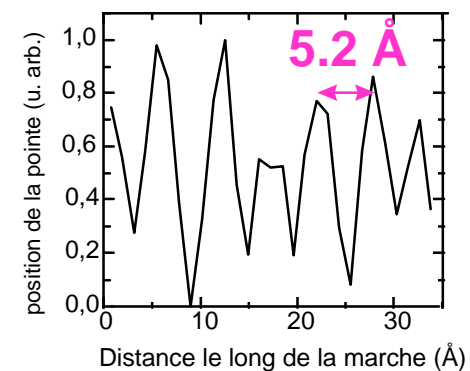
## marche supérieure



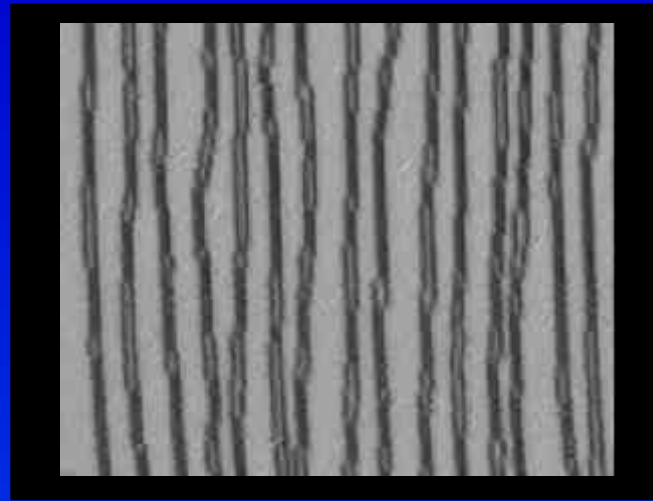
## Plan terminal pur cuivre

M.A Newton, S. M. Francis Y. Li, D. Daw and M. Bowker Surf Sci. 259, 45 (1991).

## marche inférieure

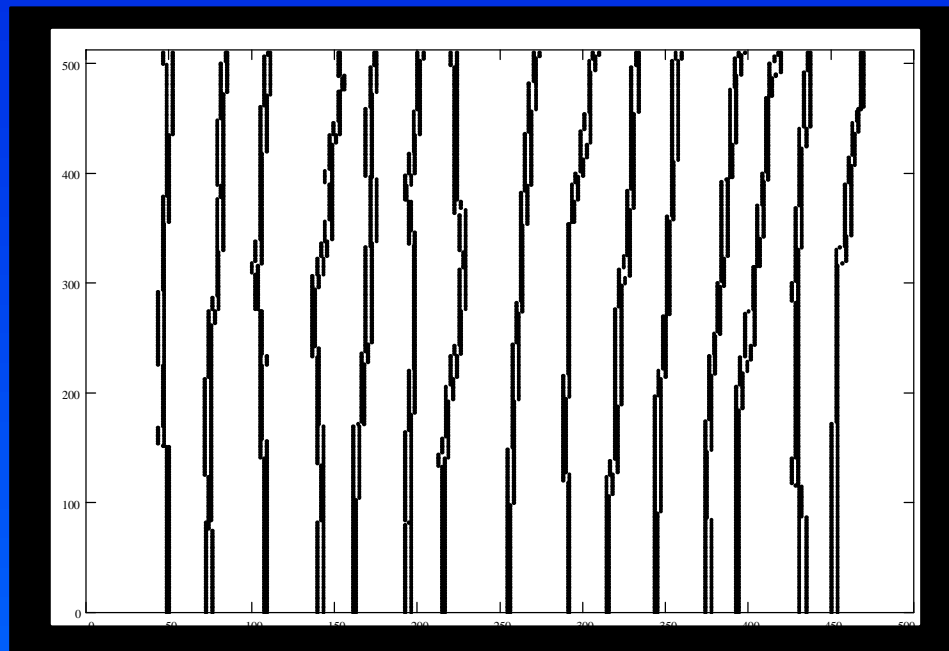


# Analyse statistique

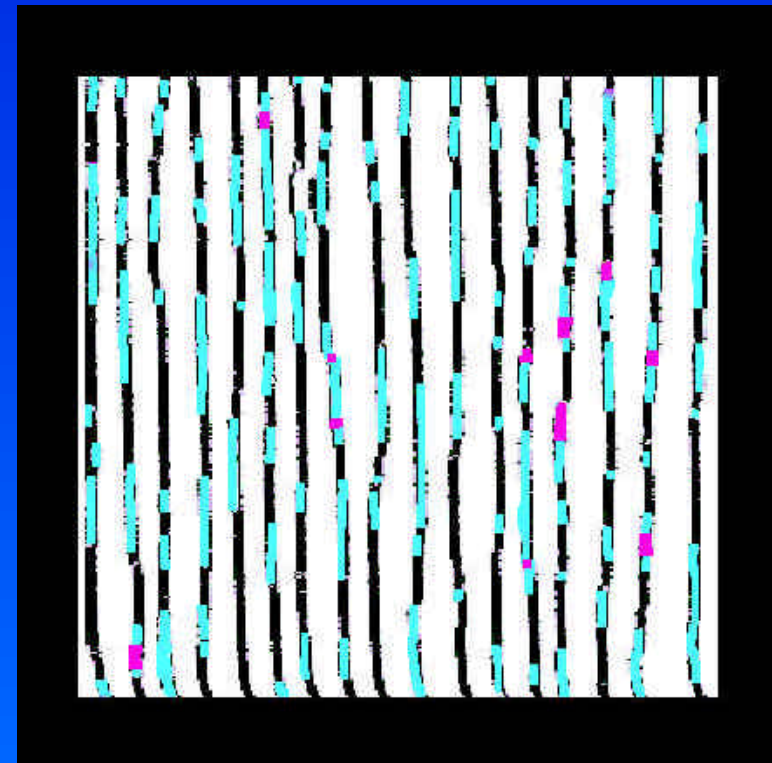


512 Å x 512 Å  
1 pixel / Å

## Résolution des bords de marches



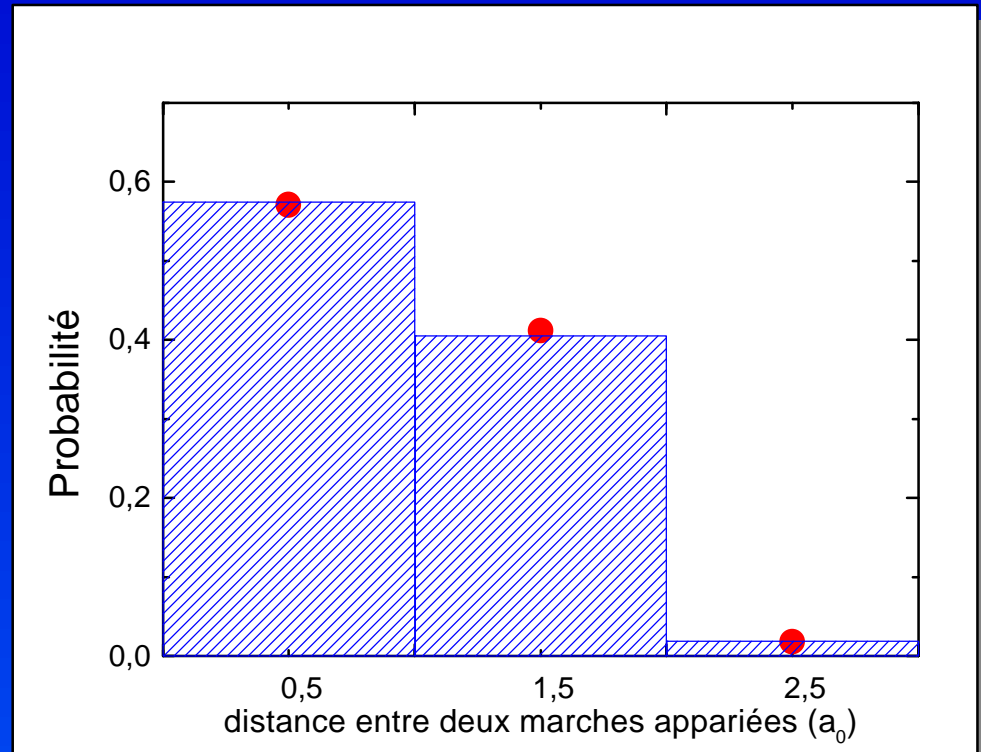
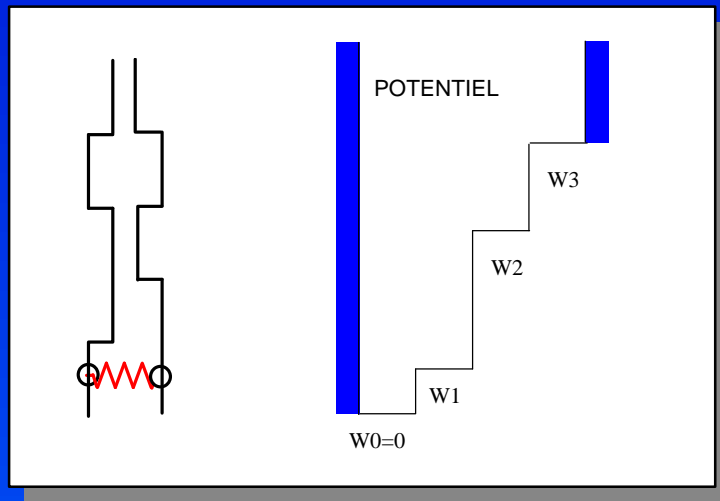
© CEA 1998





# Mesure des énergies de crans et des potentiels d'interaction entre marches

## Modèle d'interaction entre marches



$$W_0 = 0K, W_1 = 27K, W_2 = 200K, W_3 = \infty$$

## Fonction de corrélation

$$G(y) = \langle [u_{n,y} - u_{n,0}]^2 \rangle$$

$$E_{k\_sup} = 600K$$

$$E_{k\_inf} = 870K$$

$$Cu : E_k = 1430 K$$

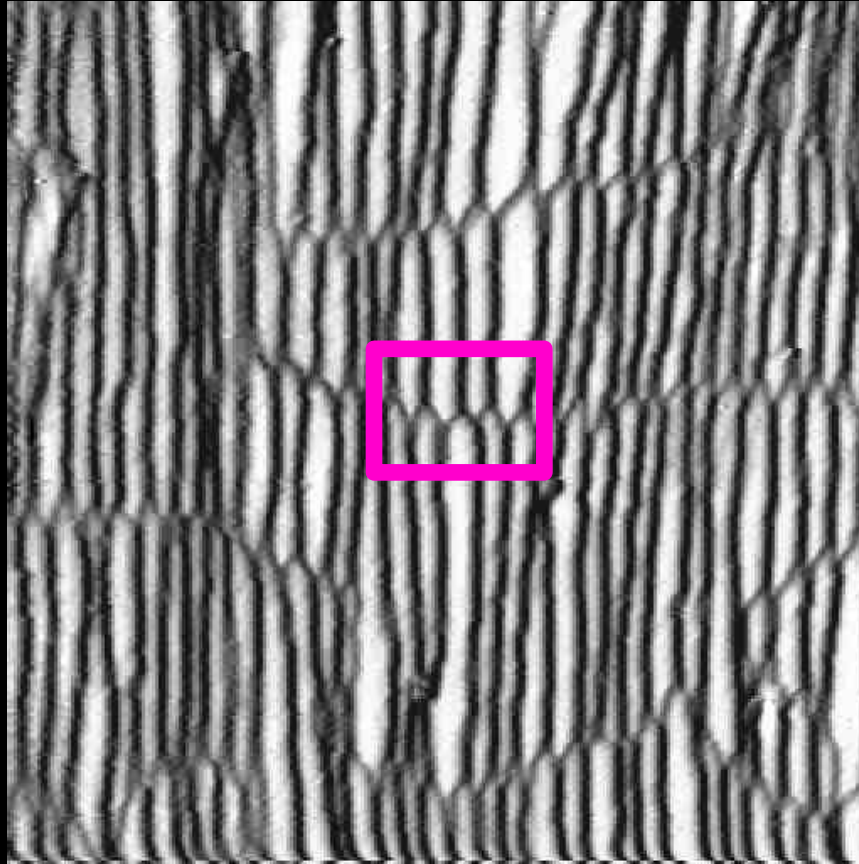
L. Masson et coll. (1994)

- *Coupe idéale de volume*
- *Morphologie d'équilibre de la surface à 300 K*
- *Analyse statistique - Energie de cran*

⇒ • ***Structure hors équilibre - Cinétique de mise en ordre***

- *Morphologie d'équilibre en fonction de la température*
- *Liaison morphologie et ordre chimique*
- *Conclusion*

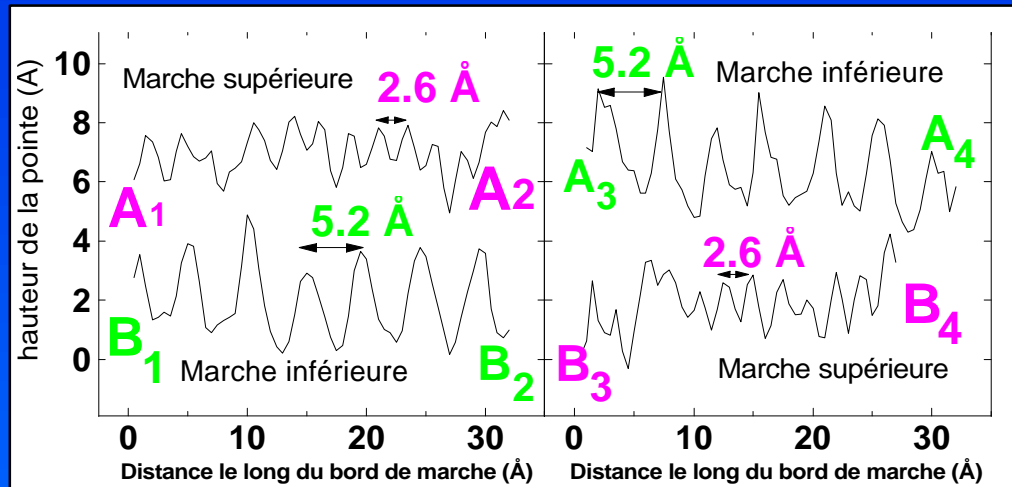
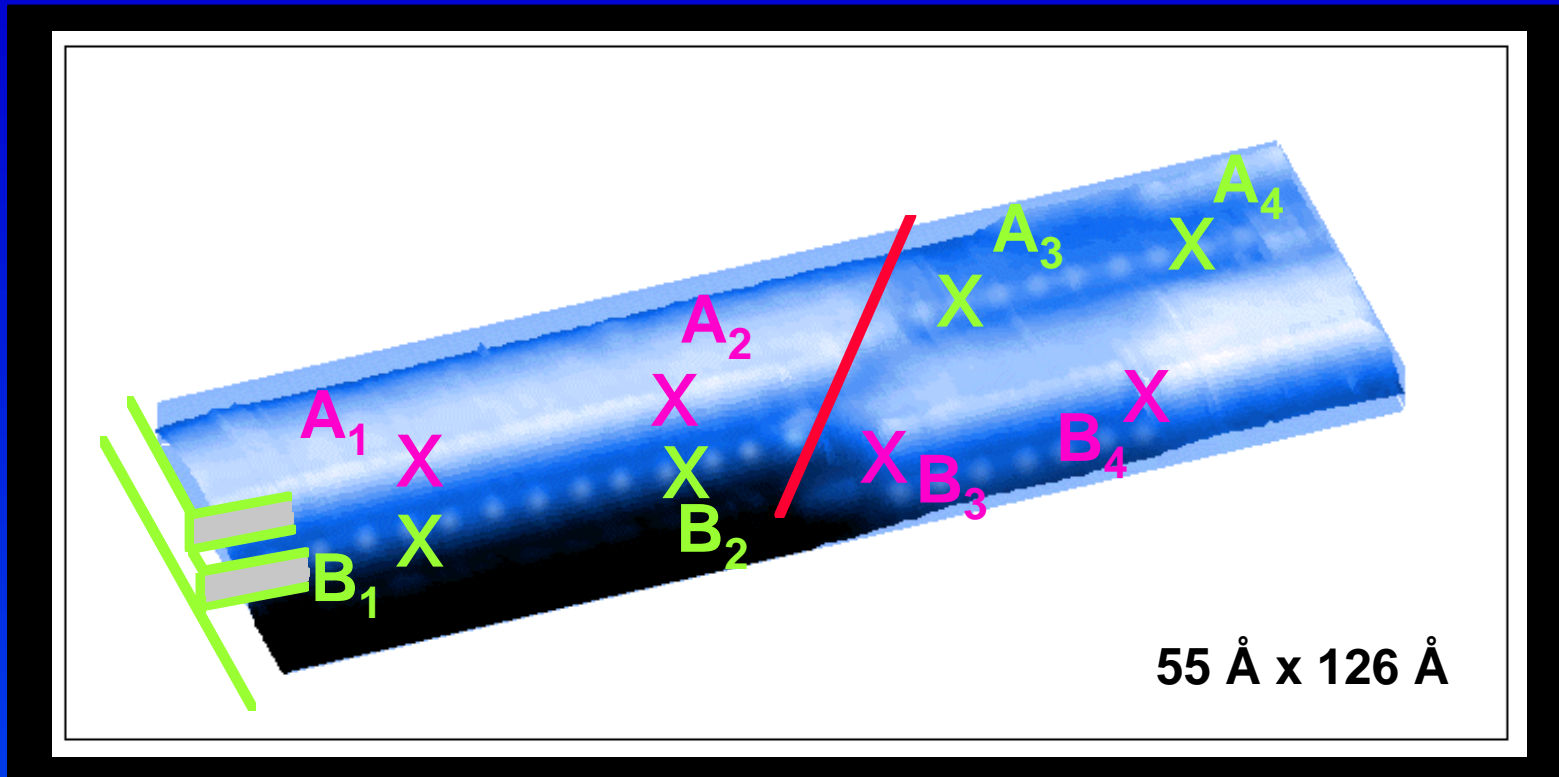
# Surface après un recuit d'une heure à $T_c - T = 15 \text{ K}$



1024 Å x 1024 Å

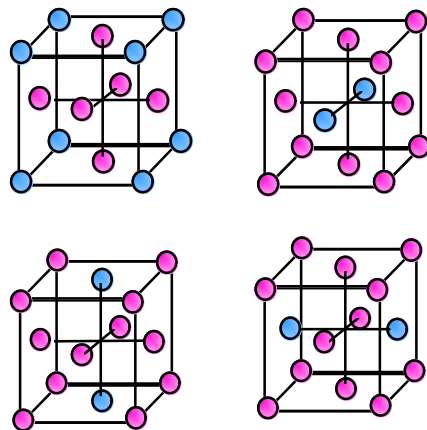
⇒ **Frontières de domaines de surface**

# Détail d'une frontière

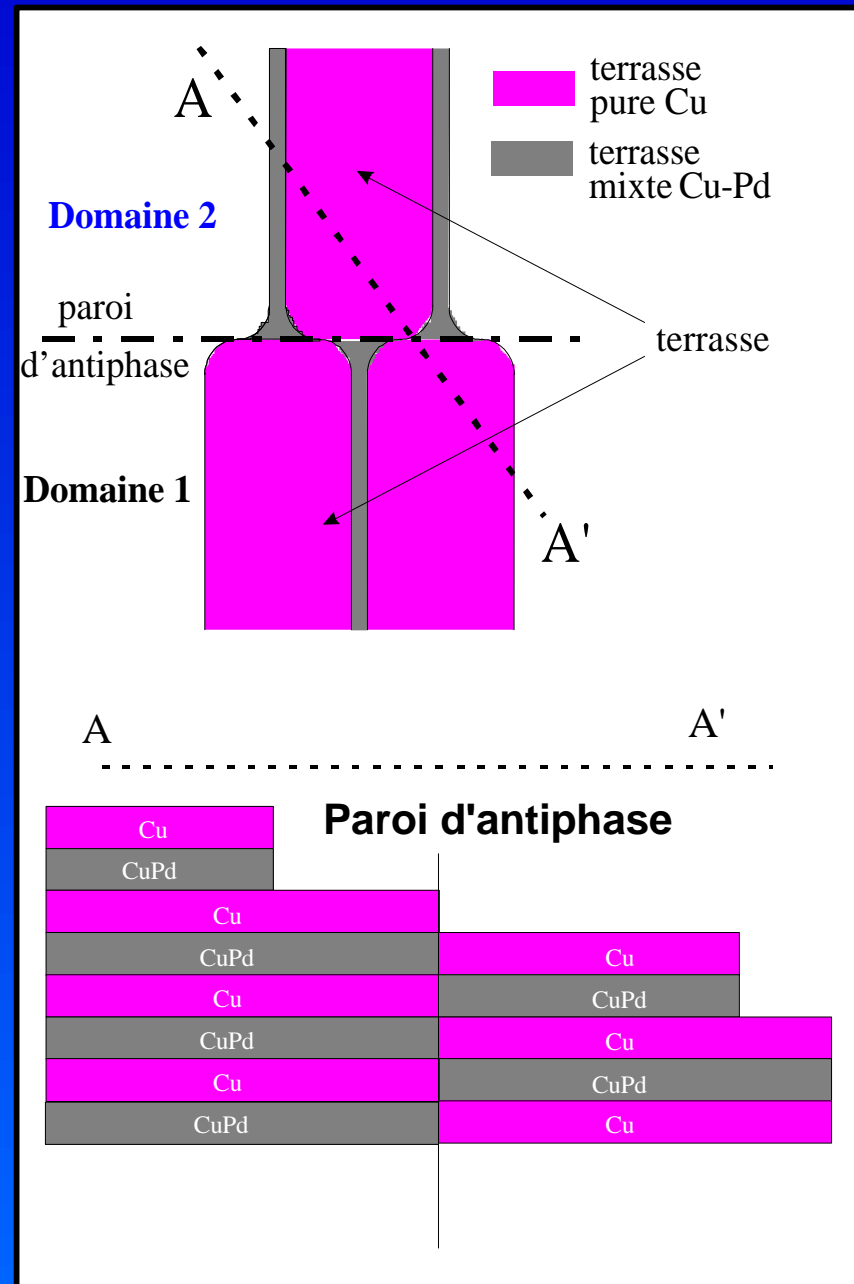


⇒ **Changement de nature chimique**  
**au passage de la frontière**

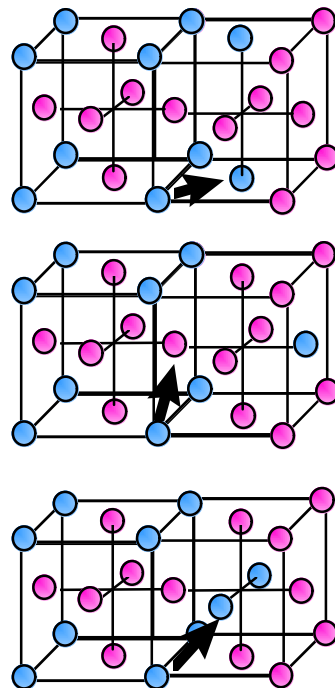
4 variants



en surface

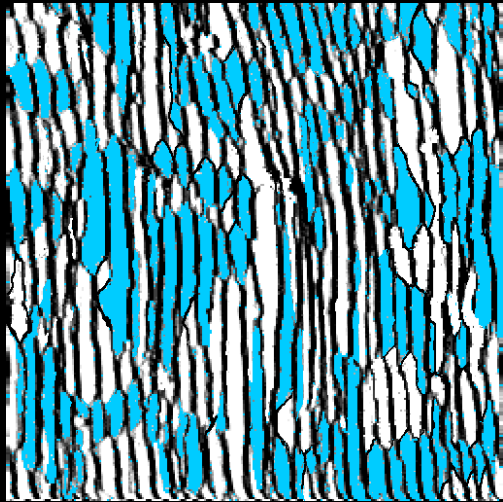


3 Parois d'antiphase  
non équivalentes



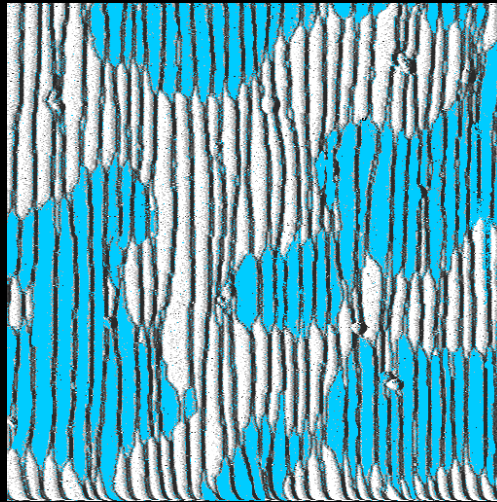
# Croissance des domaines

images 1024 Å x 1024 Å



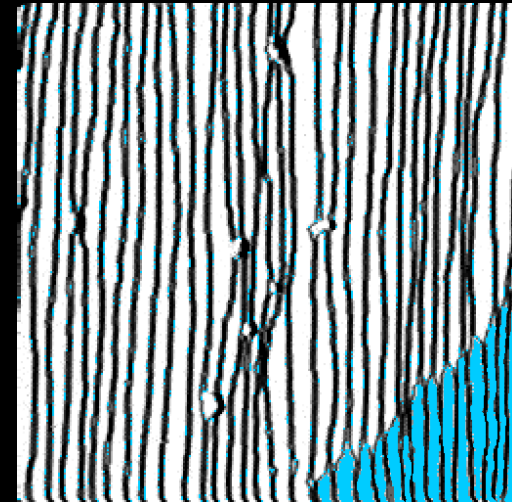
8 min

$\Lambda = 180 \text{ Å}$



1 heure

$\Lambda = 470 \text{ Å}$



48 h

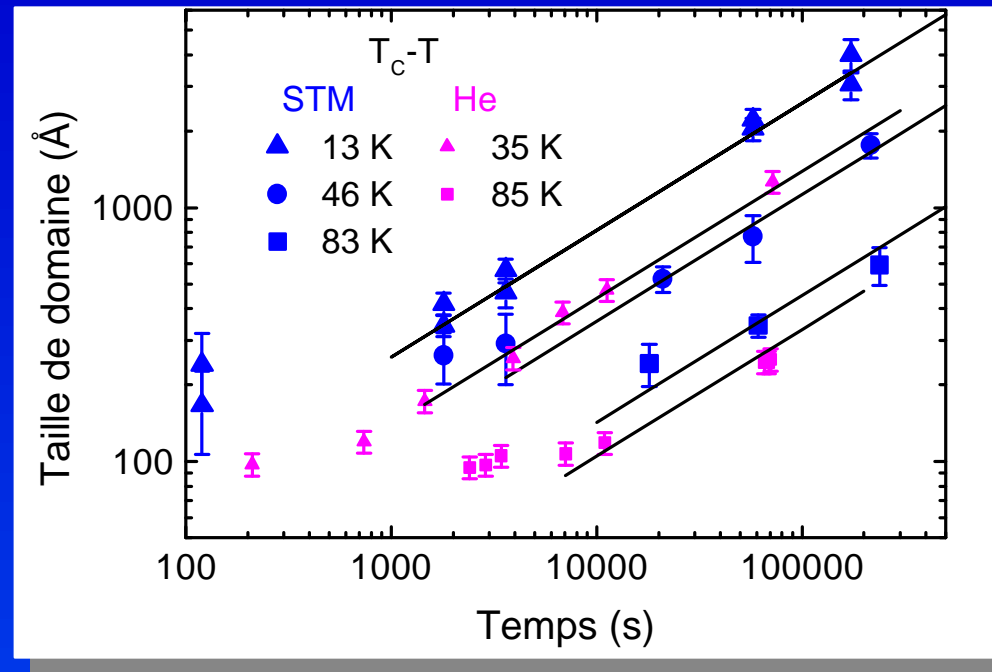
$\Lambda = 2000 \text{ Å}$

$$\Lambda \text{ taille de domaine} = 2S / L$$

**L** : longueur totales de parois

**S** : surface totales des images

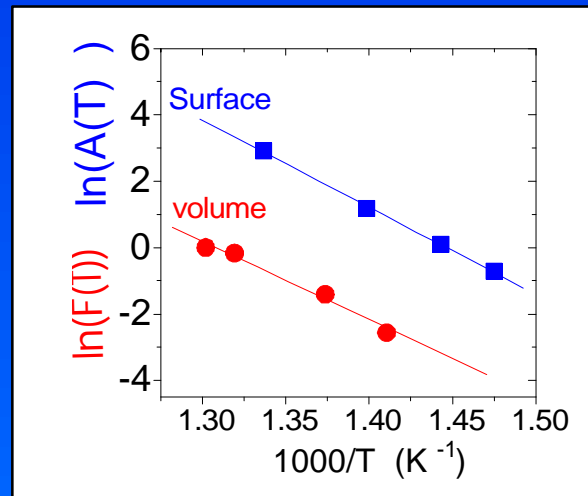
# Cinétique de croissance des domaines



$$\Lambda(t) = A(T) t^{1/2}$$

⇒ Transition à paramètre d'ordre non conservé

$$A(T)^2 \propto D(T)$$



$$2,25 \pm 0.15 \text{ eV}$$

$$2.0 \pm 0.15 \text{ eV}$$

$E = 0.3 \pm 0.04 \text{ eV}$   
Fabre et coll.

- *Coupe idéale de volume*
- *Morphologie d'équilibre de la surface à 300 K*
- *Analyse statistique - Energie de cran*
- *Structure hors équilibre - Cinétique de mise en ordre*

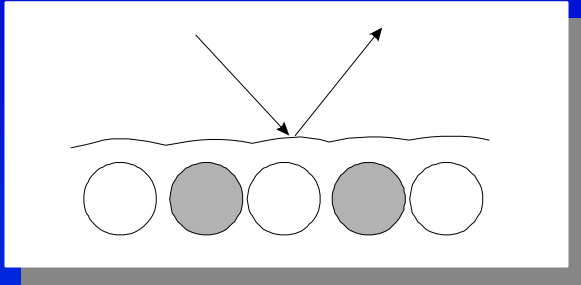
⇒ • **Morphologie d'équilibre en fonction de la température**

- *Liaison morphologie et ordre chimique*
- *Conclusion*



# Diffraction d'atomes d'hélium

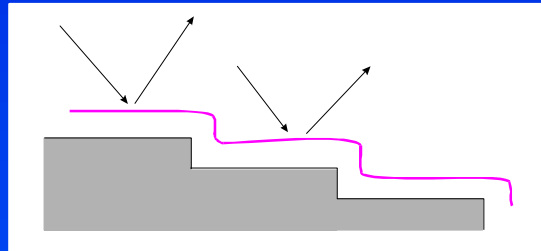
- Atomes neutres
- Energie = 21 meV
- $\lambda \approx 1 \text{ \AA}$



Interaction He-surface : rétrodiffusion des atomes à qq Å de la surface

⇒ peu sensible à la chimie de surface

Face vicinale :

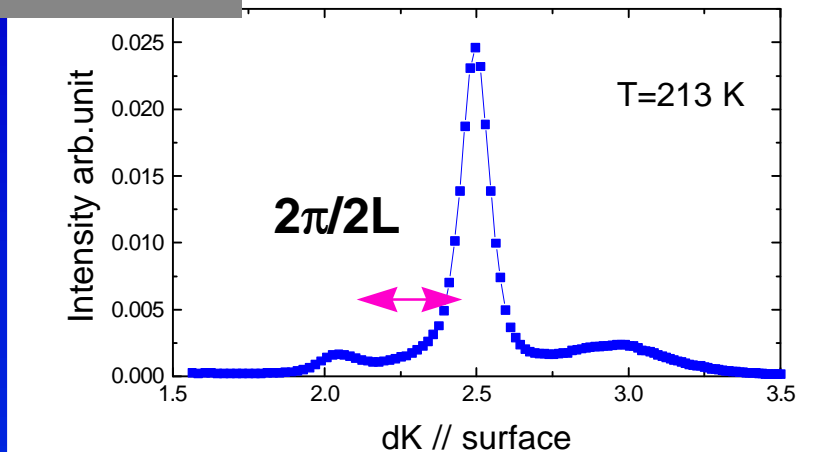


⇒ Position des pics rend compte de la période de la surface

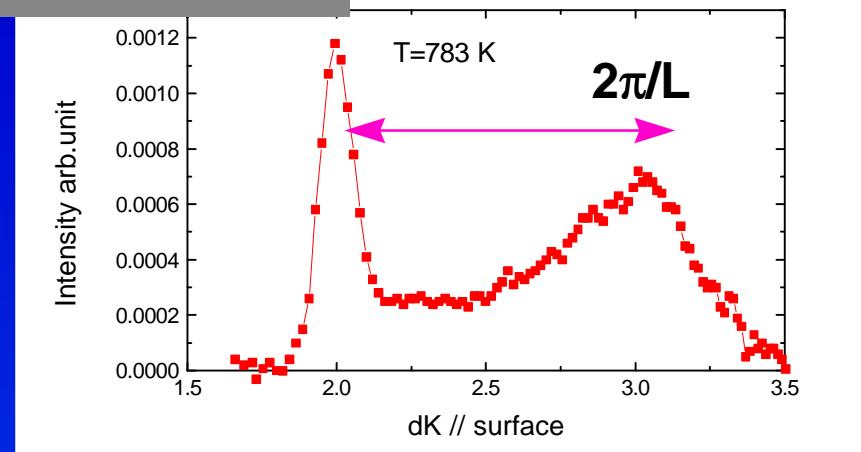
$n(2\pi/L)$  (L distance entre marche simple)

⇒ Courbe d'évolution de l'intensité en fonction de l'angle d'incidence  
1/2 largeur =  $2\pi/L_0$  ( $L_0$  largeur des terrasses)

**T = 213 K**

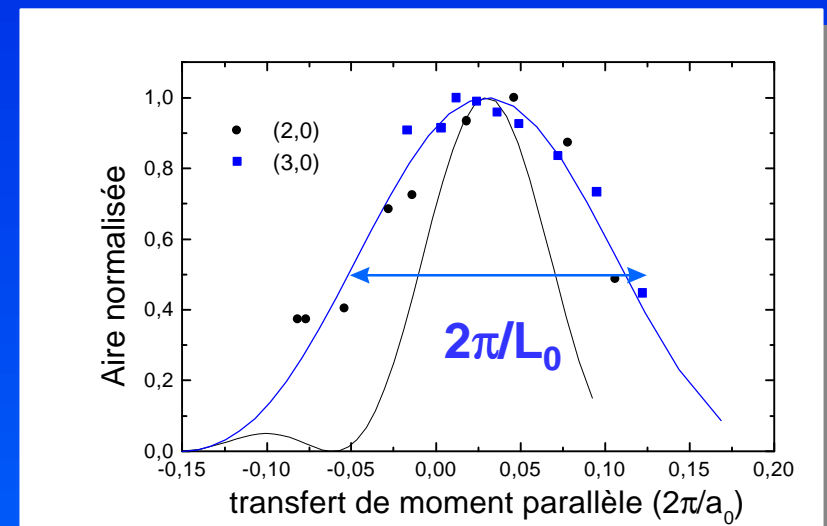
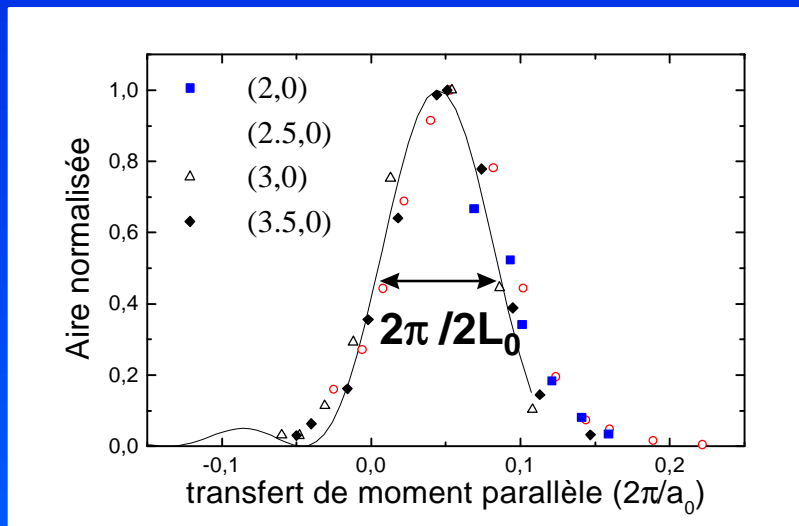


**T = 783 K > T<sub>c</sub>**

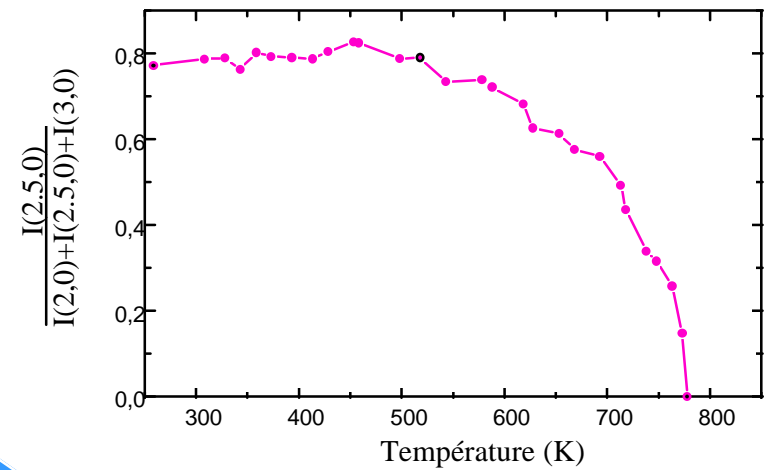
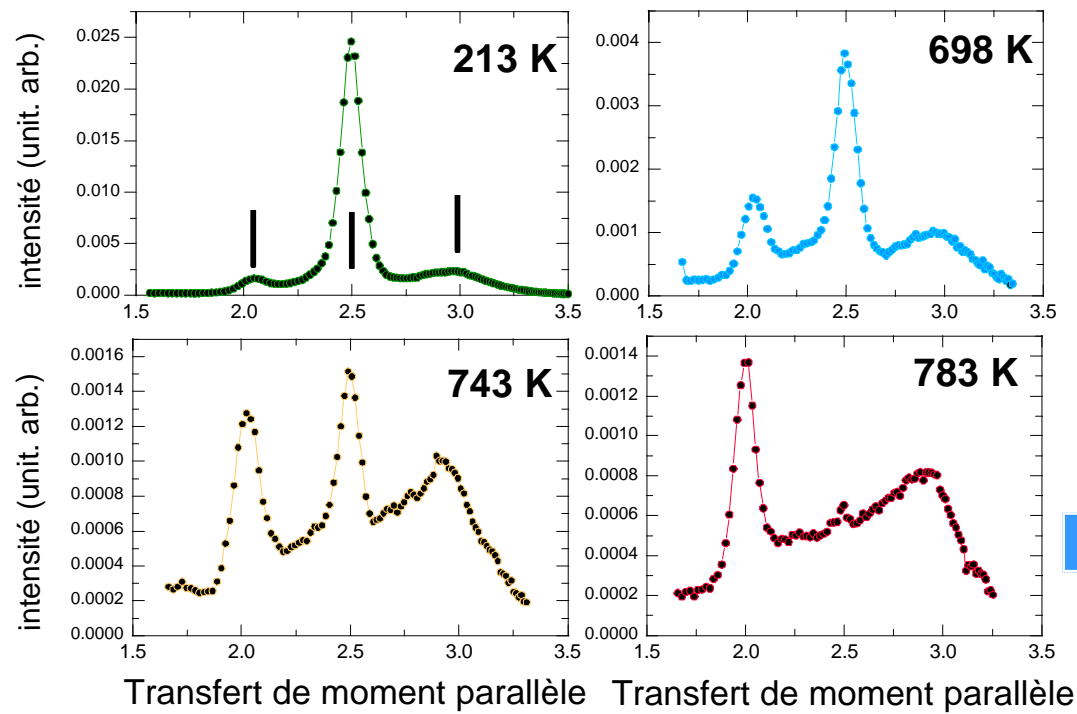


⇒ **Changement de période de la surface**

**$2\pi/2L \rightarrow 2\pi/L$**

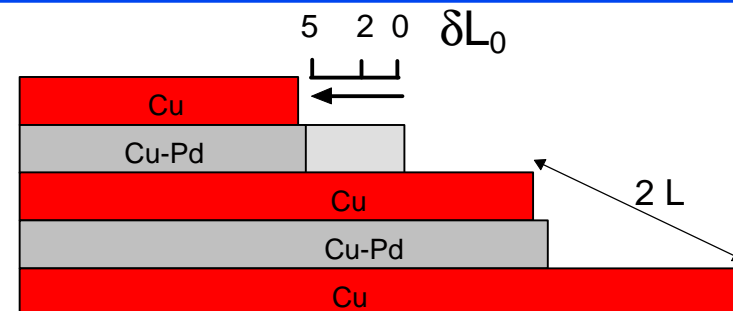
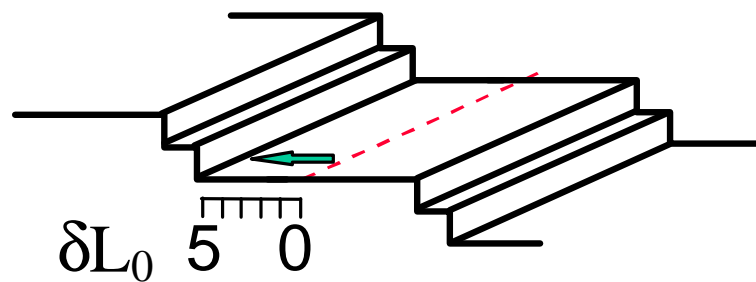


⇒ **Transition Morphologique :  
marches appariées - marches simples**



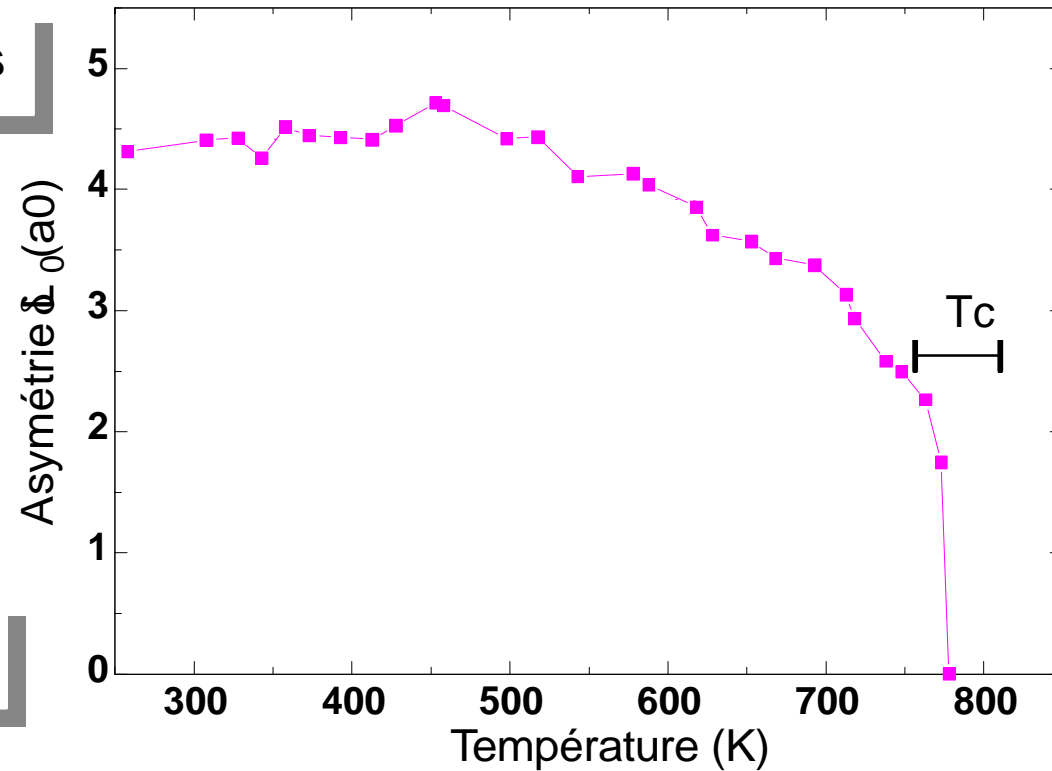
⇒ Atténuation progressive  
du pic (2.5,0)

l'asymétrie des terrasses



Marches appariées

Marches simples



⇒ Transition morphologique **continue** au voisinage de  $T_c$

évolution de l'ordre chimique ?

- *Coupe idéale de volume*
- *Morphologie d'équilibre de la surface à 300 K*
- *Analyse statistique - Energie de cran*
- *Structure hors équilibre - Cinétique de mise en ordre*
- *Morphologie d'équilibre en fonction de la température*

⇒ • ***Liaison morphologie et ordre chimique***

• *Conclusion*

# Travaux précédents :

**Cu<sub>3</sub>Au (100) : désordre induit par la surface**

**Dosch et coll.(1988)**

**Cu<sub>3</sub>Pd (volume) : mouillage par le désordre des parois d'antiphase**

**Ricolleau et coll.(1992)**

## Description de la structure chimique de l'alliage :

**Onde de concentration (Khatchaturian 1978)**

**Paramètre d'ordre vectoriel**

(3 composantes = les amplitudes des ondes de concentration)

## Diffraction de rayons X :

**Sensible à l'ordre chimique (Facteur de structure)**

**Sensible à la morphologie de la surface**

# Rappel de diffraction de rayons X

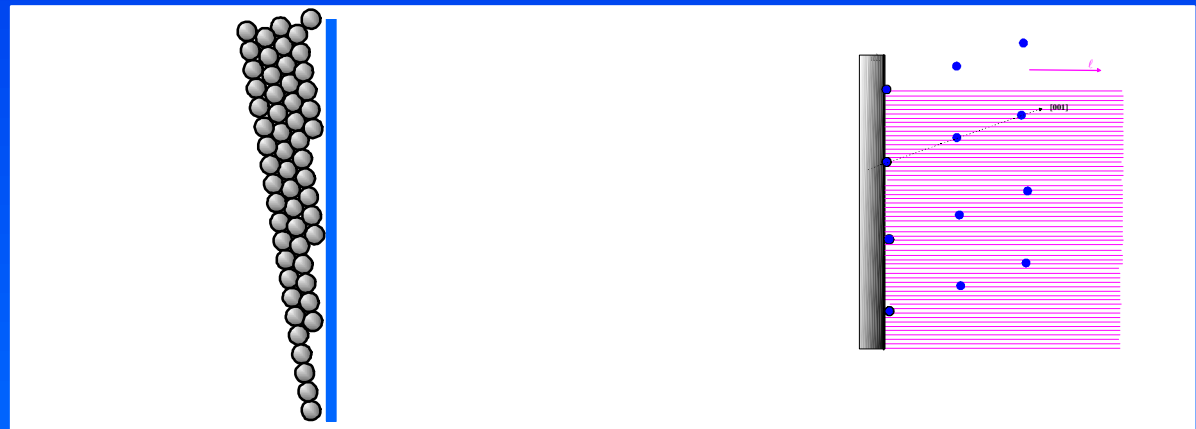
Volume infini



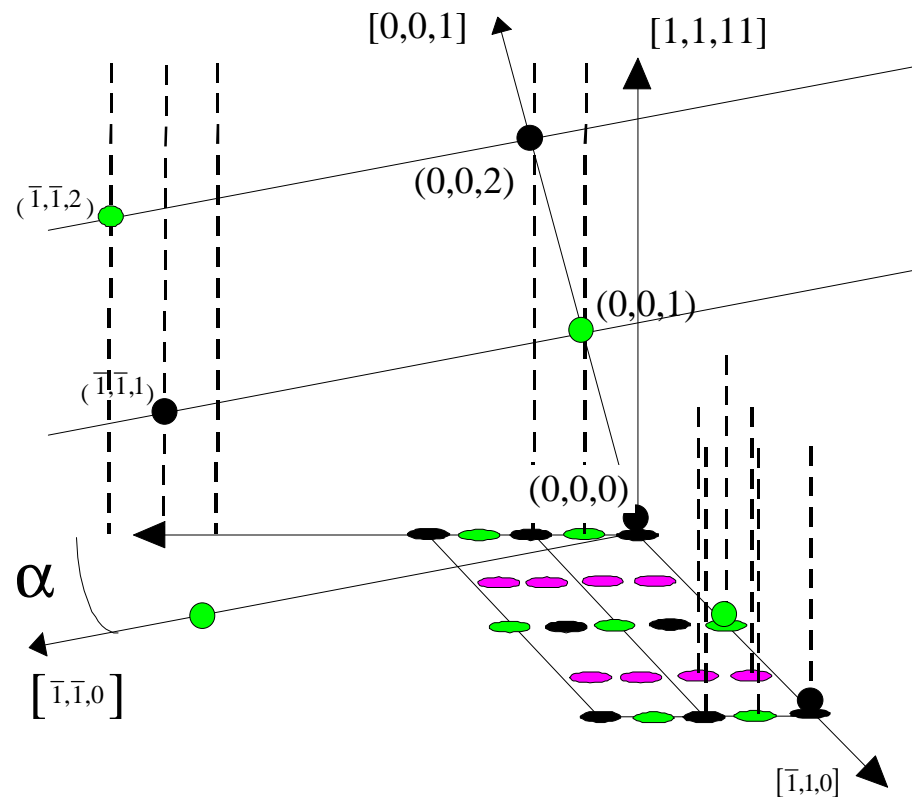
Volume semi-infini



Face vicinale

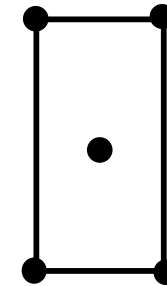


# Espace réciproque de $\text{Cu}_3\text{Pd}(1,1,11)$

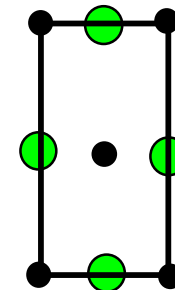


3 tiges différentes

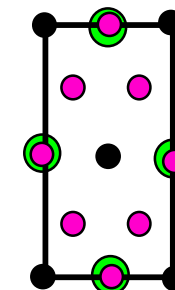
© CEA 1998



Tige fondamentale



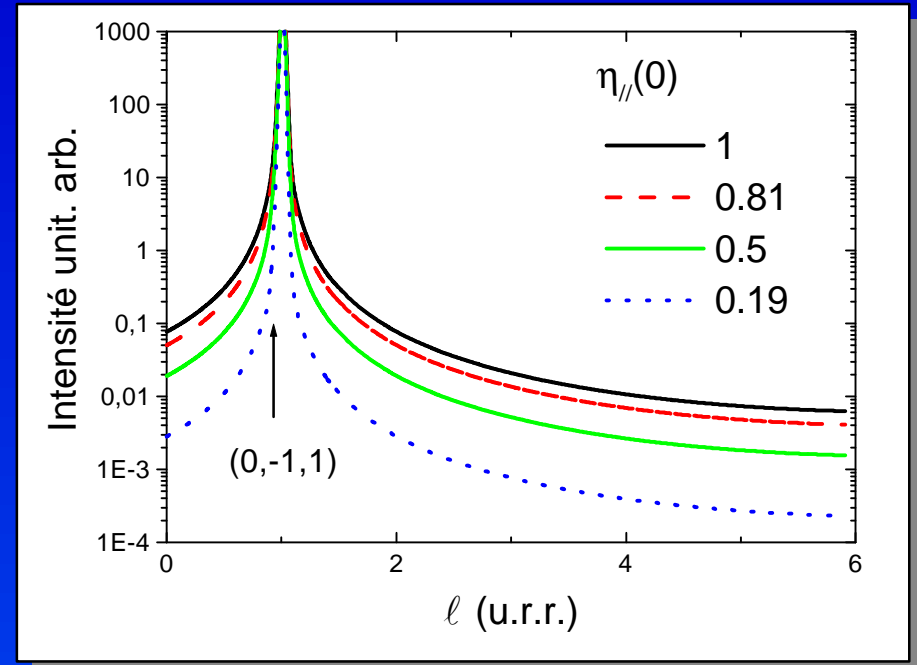
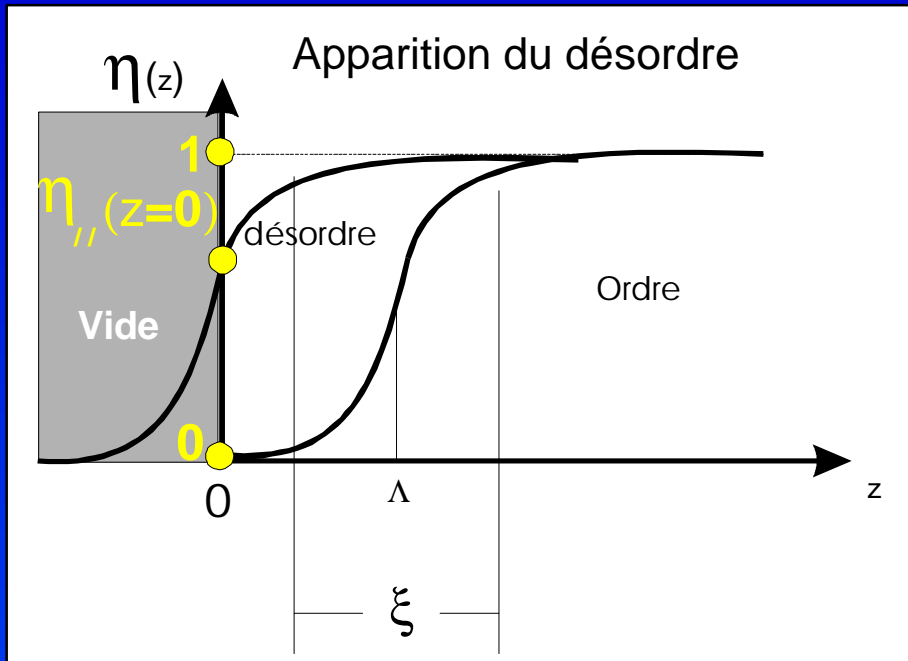
Tige chimique



Tige morphologique



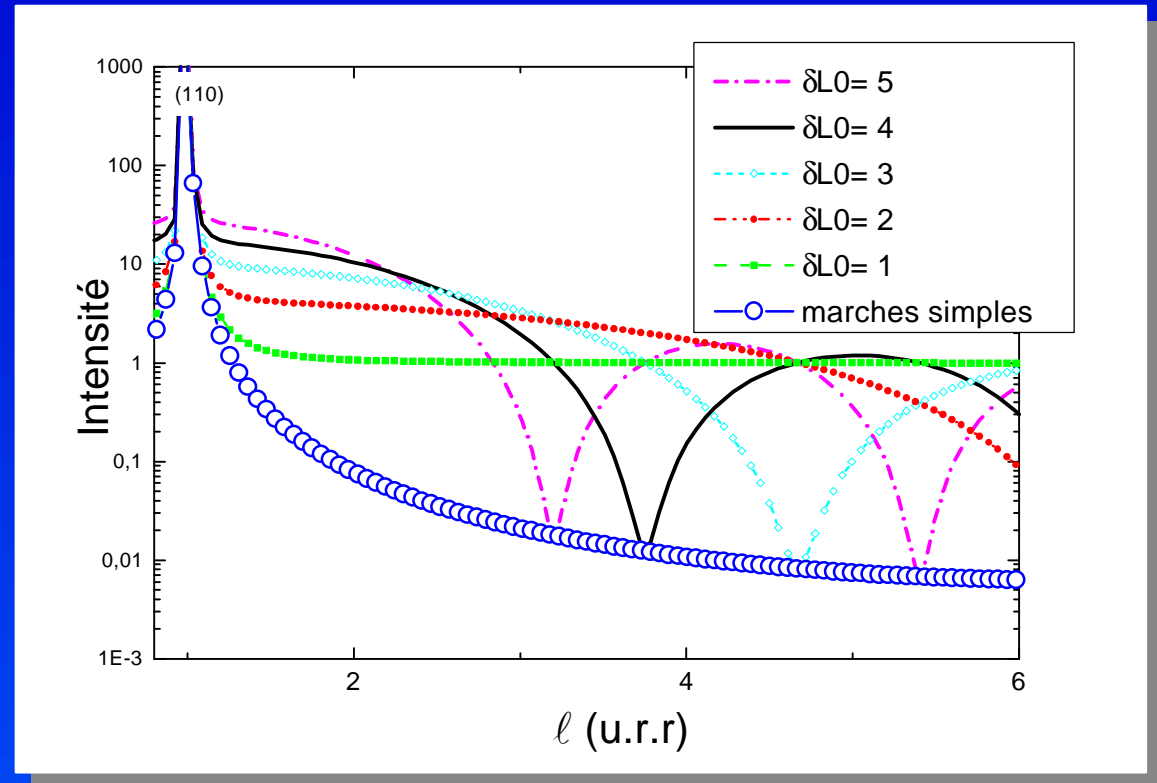
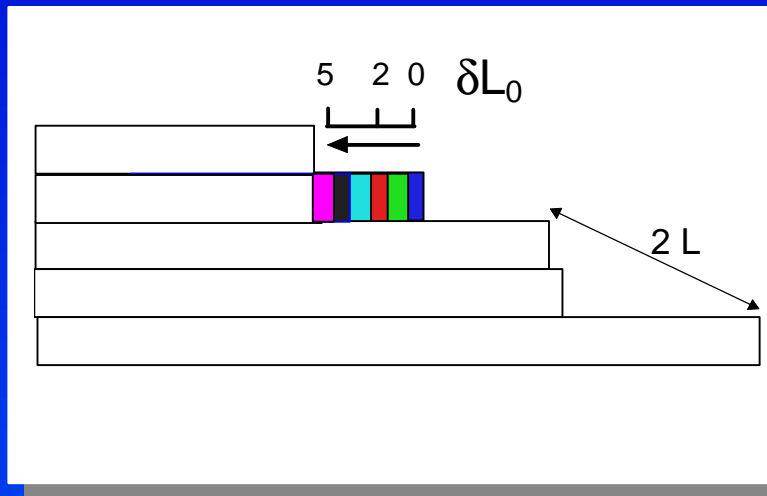
# Tige de type chimique



- $\Lambda$  position de l'interface ordre-désordre
- $\xi$  épaisseur de l'interface ordre-désordre

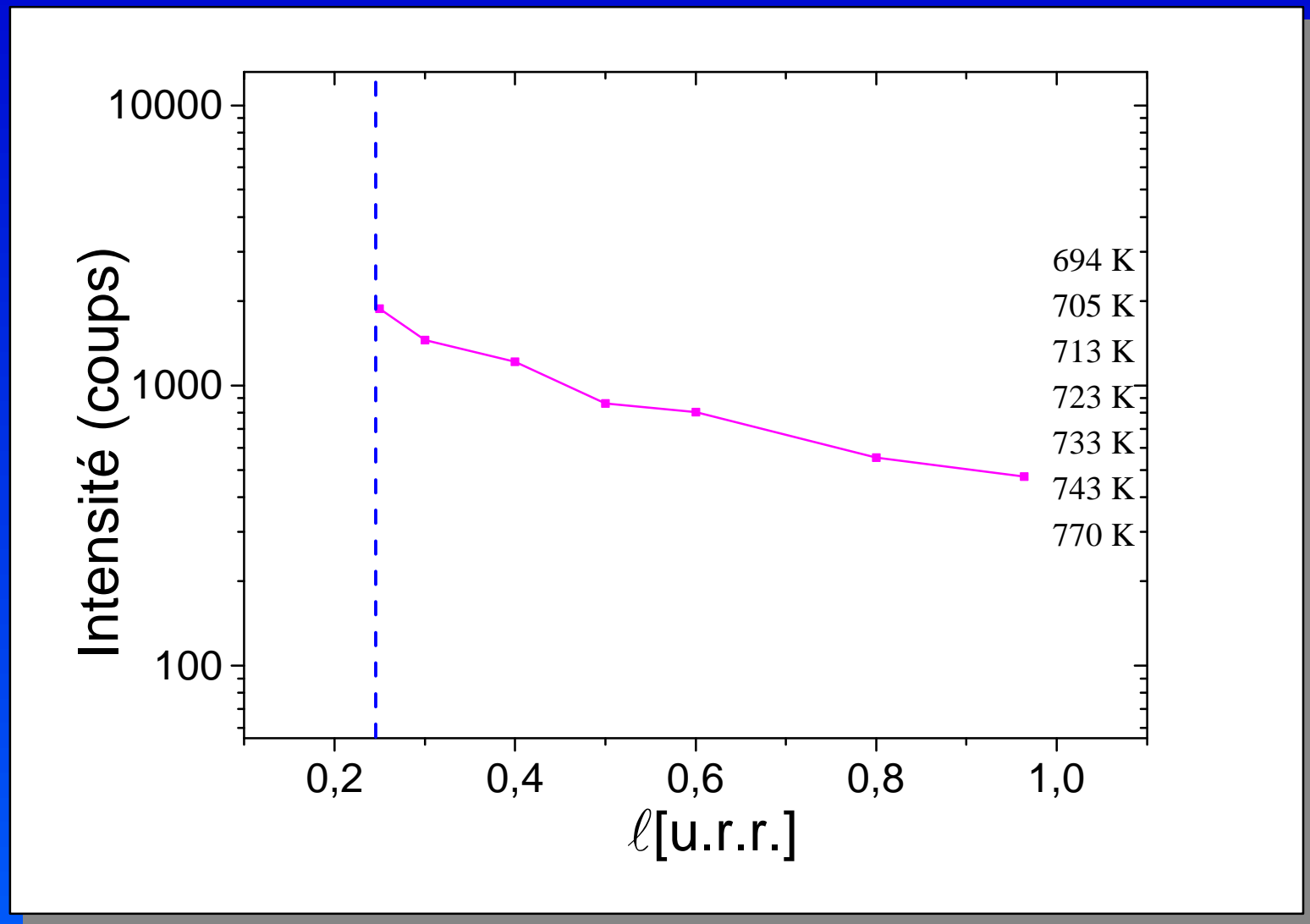
⇒ Sensible aux composantes parallèles à la surface du paramètre d'ordre chimique en  $z=0$  :  $\eta_{//}(z=0)$

# Tige de type Morphologique

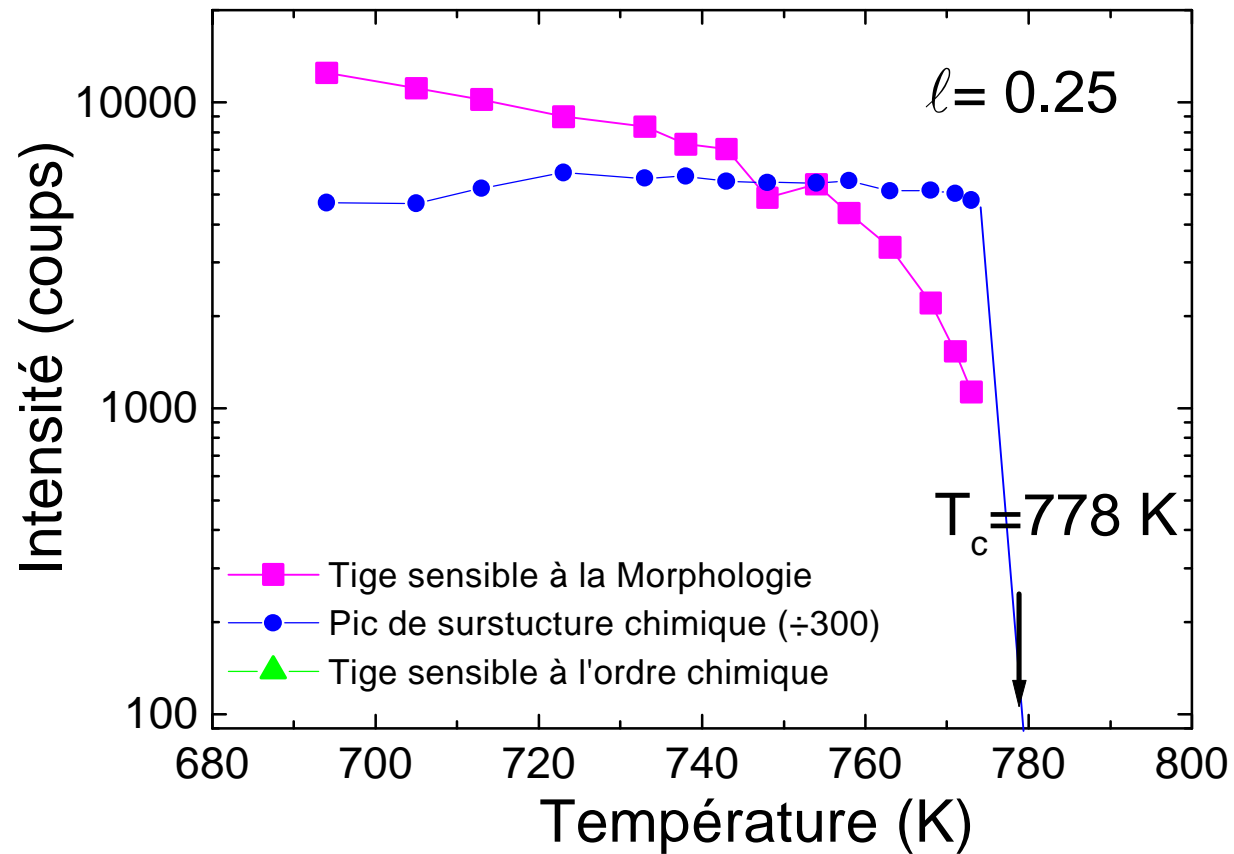


⇒ Sensible à l'asymétrie des terrasses

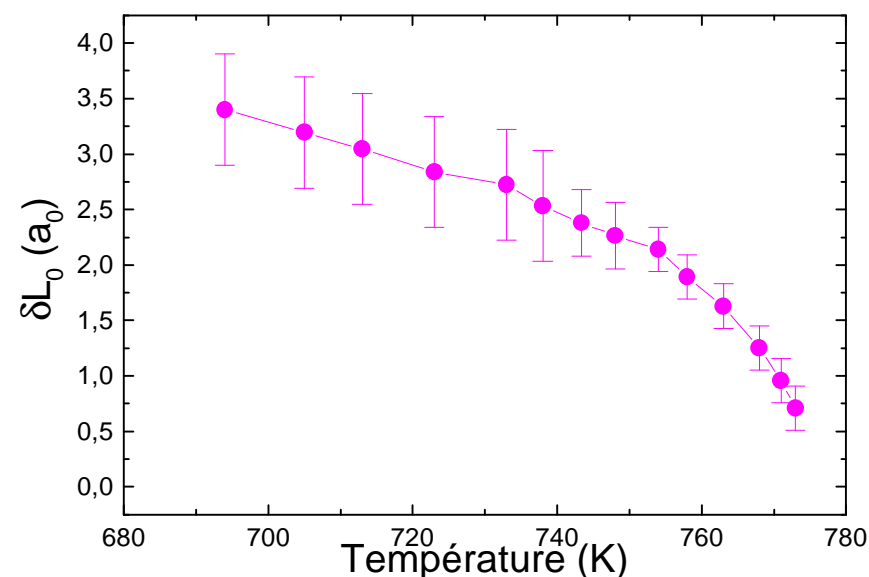
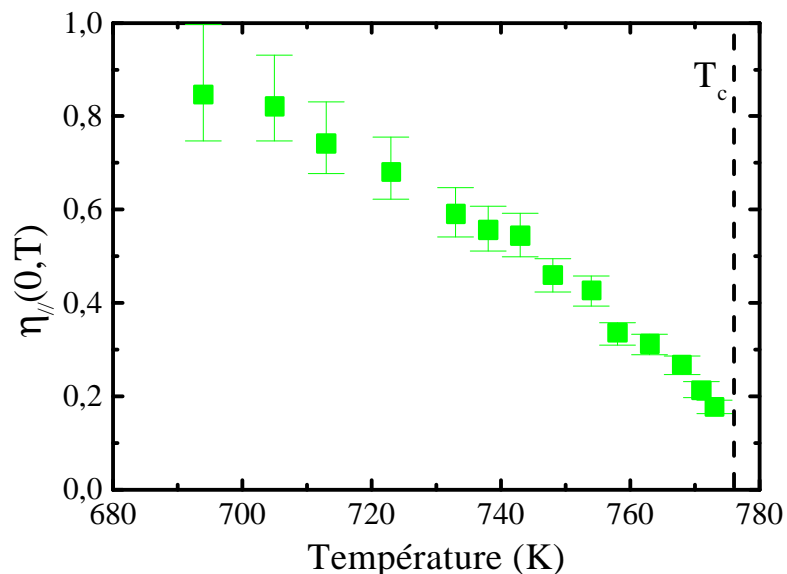
# Résultats expérimentaux



# Mesure à $\ell=0.25$

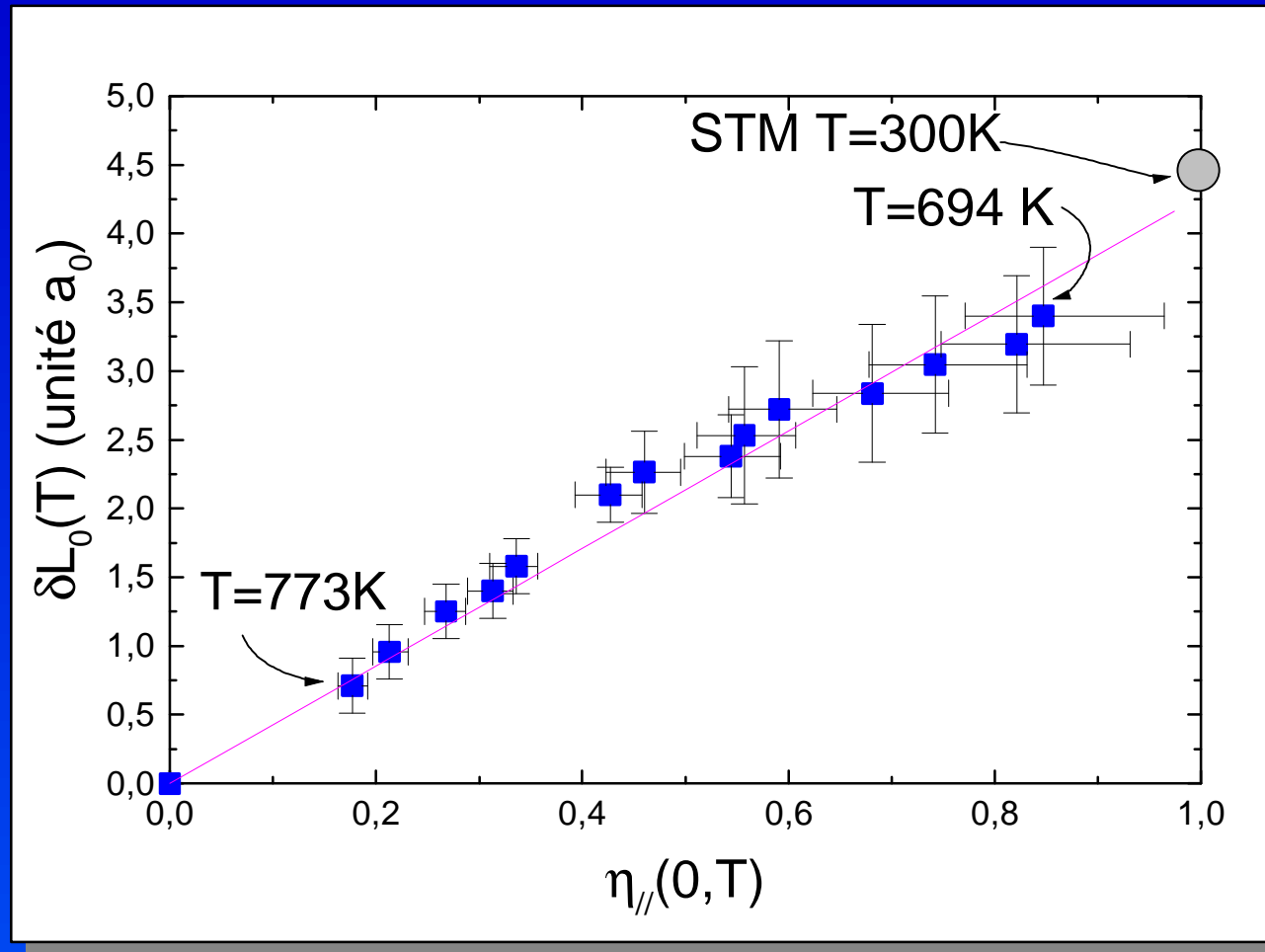


# Evolution de $\eta_{//}(z=0)$ et de $\delta L_0$ en fonction de T



⇒ Evolution continue de la composante du paramètre d'ordre parallèle à la surface

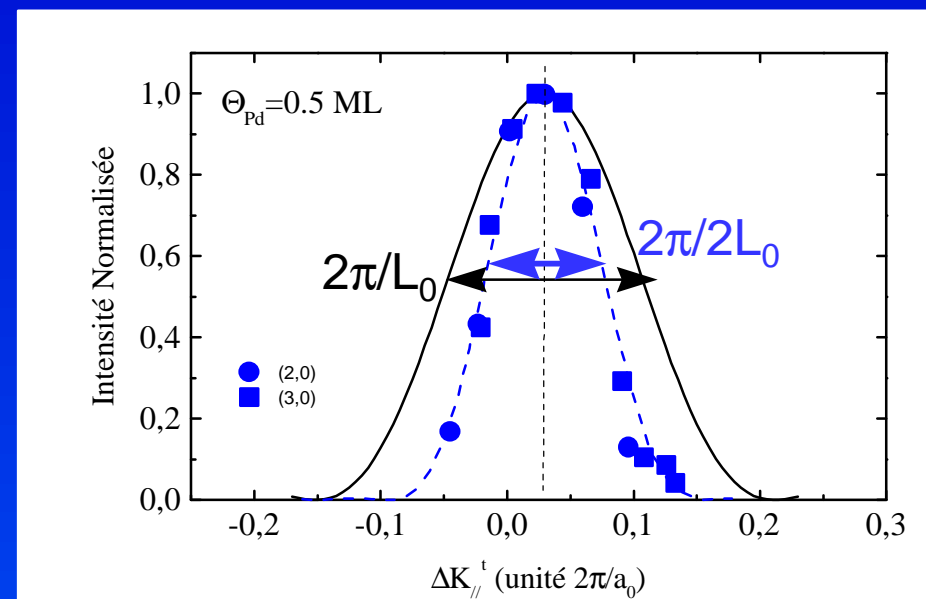
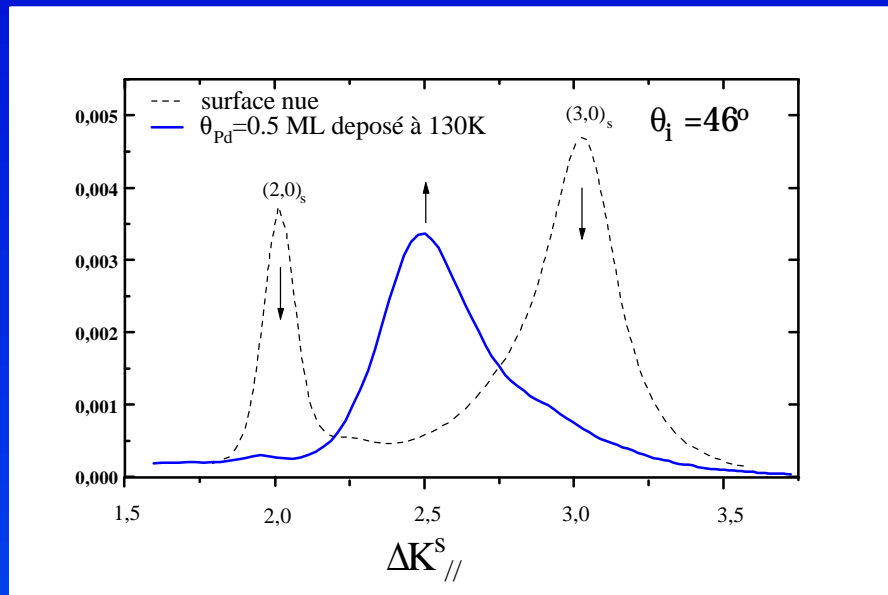
⇒ loi de puissance :  $(T_c - T)^{0.63}$  exposant non universel  
(rend compte des interactions)



⇒ La séparation des marches est **proportionnelle**  
à la composante du paramètre d'ordre parallèle à la surface

# Influence de la formation d'un alliage de surface Cu-Pd

(étude par diffraction d'hélium)



⇒ **Changement de la période de la surface**  
**après dépôt de 0.5 MC de Pd et recuit à 340 K**

⇒ **Faible degré d'ordre de la structure en marches**  
**appariées.**

# Conclusion

- Morphologie en **marches appariées** à 300K.
- Observation des **domaines** chimiquement ordonnés

$$\Lambda(t) \propto t^{1/2}$$

- Transition **continue** marches appariées - marches simples.
- L'ordre chimique en surface **pilote** la morphologie de la surface.
- Possibilité de piloter la morphologie par la **modification** du paramètre d'ordre chimique de surface (dépôt).