



**HAL**  
open science

# Les interfaces métal/oxyde à la lumière du rayonnement synchrotron

Remi Lazzari

► **To cite this version:**

Remi Lazzari. Les interfaces métal/oxyde à la lumière du rayonnement synchrotron. ISTE. Rayons X et matière - Volume 7 Publié suite aux colloques RX2017 et 2019 sous la direction de Philippe GOUDEAU et de René GUINEBRETIERE, 7, A paraître, Rayons X et matière. hal-03941766

**HAL Id: hal-03941766**

**<https://hal.science/hal-03941766v1>**

Submitted on 16 Jan 2023

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# Les interfaces métal/oxyde à la lumière du rayonnement synchrotron

## 1. Introduction : de la question industrielle à l'interrogation fondamentale

Les interfaces entre les métaux et les oxydes interviennent dans d'innombrables domaines applicatifs qui vont des pistes conductrices en microélectronique, à la catalyse hétérogène en passant par les revêtements verriers, la brasure métal/céramique ou la galvanisation des tôles d'acier. Dans la diversité des propriétés d'usage concernées, la question du mouillage entre ces deux types de matériaux très dissymétriques sur le plan de la liaison chimique est récurrente.

Dans les vitrages à contrôle thermique, la fonctionnalité de réflexion infrarouge est assurée par un film mince d'argent continu déposé par pulvérisation cathodique et encapsulé au sein d'un empilement complexe de couches diélectrique. Son épaisseur d'une dizaine de nanomètres assure la transparence dans le visible. Mais son démouillage lors de traitements thermiques des panneaux de verre, tels que la trempe ou le bombage, conduit pour le produit final à une coloration délétère qui provient de l'excitation des résonances plasmon dans les particules formées. Malheureusement, l'argent en tant que métal noble possède une affinité chimique très faible avec les diélectriques et ne « mouille » pas, sur le plan thermodynamique, ces surfaces ; la cinétique de croissance permet d'obtenir une couche continue polycristalline hors-équilibre. Ainsi l'industriel verrier essaye de développer des stratégies pour stabiliser au mieux l'interface entre l'argent et sa sur/sous-couche. L'oxyde de zinc reste pour l'instant l'oxyde de prédilection qui permet le mieux de cristalliser la couche d'argent et d'obtenir la résistivité la plus faible. Des films dits tampon (en anglais « buffer layers ») de métaux de transition sont introduits entre l'argent et le diélectrique à des épaisseurs qui peuvent être de l'ordre de quelques monocouches. Leur rôle est de favoriser le mouillage et l'épitaxie, d'agir comme barrière anti-diffusion pour l'oxygène lors du recuit etc... Enfin, l'emploi potentiel des films d'argent comme couches transparentes et conductrices pourrait permettre de concurrencer des matériaux tels que l'ITO (Indium Tin Oxide). Mais ceci-requiert de maîtriser au mieux la nature du contact électrique Ag/ZnO (Schottky vs résistif) pour une application possible dans les éclairages OLEDs.

Une problématique tout à fait similaire se pose dans le cadre de la galvanisation des tôles d'acier allié. Pour alléger les véhicules automobiles et réduire leur consommation en carburant ou en électricité, les aciéristes ont développé depuis un quinzaine d'années des compositions d'acier à haute limite d'élasticité. Ces nuances comportent une proportion importante d'éléments légers tels que l'aluminium, le silicium, le manganèse qui posent un sérieux problème lors de l'étape de galvanisation. Ce processus historique de protection contre la corrosion est basé sur la formation d'un revêtement protecteur et sacrificiel de zinc (fondé sur la différence d'électronégativité du Zn et du Fe) par trempage de la bande d'acier dans un bain de zinc fondu. Cependant, après le laminage à froid des brames d'acier, les tôles doivent impérativement subir un recuit de recristallisation vers 700°C pour leur conférer les propriétés mécaniques requises. Malgré l'atmosphère fortement réductrice des fours employés, le mélange N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> utilisé qui permet d'atteindre un point de rosée suffisant pour désoxyder le fer n'empêche pas la ségrégation et l'oxydation superficielle des éléments d'alliage bien plus électropositifs. Les oxydes ainsi formés nuisent à l'adhérence du zinc et les marges de manœuvre thermodynamique sur la composition du bain de zinc ne permettent pas de changer la donne. La galvanisation fait face à nouveau paradigme, le passage d'une interface mouillante Zn/Fe à une interface non-mouillante métal/oxyde. Les aciéristes ont ainsi développé une méthode de dépôt sous vide en phase vapeur en continu sur les bandes d'acier s'offrant ainsi la possibilité de jouer sur le traitement de surface et l'état d'hydroxylation de l'oxyde qui sont autant de leviers d'action pour favoriser une bonne adhésion.

En catalyse hétérogène, le mouillage conditionne la capacité à disperser le métal sur son support afin d'augmenter la surface active et à prévenir le frittage lors du chauffage et de la réaction. L'adhésion à l'interface module la forme d'équilibre des nanoparticules actives et en particulier la nature des facettes exposées. Faire le lien entre taille/forme, structure électronique, sites actifs, transport des réactifs/produits et réactivité reste toujours un Graal en catalyse. Le lien morphologie/réactivité est tout particulièrement pertinent dans le cas l'or nanométrique dont les propriétés catalytiques extraordinaires n'apparaissent qu'en dessous d'une taille de quelques nanomètres alors que l'or massif est bien connu pour son inertie chimique.

Ces simples trois exemples de contexte, qui vont réapparaître par la suite, démontrent que la question du mouillage aux interfaces métal/oxyde présente de multiples facettes et conduit à des interrogations très fondamentales qui sont souvent traitées de façon disjointes suivant la communauté concernée bien que les concepts sous-jacents soient les mêmes.

Le mouillage est défini sur le plan thermodynamique par la compétition des énergies de surface du métal  $\gamma_m$ , de l'oxyde  $\gamma_{ox}$  et de l'énergie d'interface  $\gamma_{m-ox}$  qui conduit à définir l'angle de contact  $\theta_c$  d'une goutte posée sur un substrat au travers de la formule de Young-Dupré :

$$\gamma_{ox} - \gamma_{m-ox} - \gamma_m \cos \theta_c = 0 \quad \text{Équation 1}$$

$\theta_c$  est relié à l'énergie d'adhésion au travers de :

$$W_{adh} = \gamma_m(1 - \cos \theta_c) \quad \text{Équation 2}$$

Cette vision capillaire du mouillage peut être corrigée en tenant compte de l'anisotropie cristallines des énergies de surface pour aboutir à la formulation de Wulf-Kaichew de la forme d'équilibre. A nouveau, celle-ci ne prend pas en compte les contraintes épitaxiales liées au substrat cristallin. Celles-ci, quel que soit le signe du désaccord paramétrique entre les réseaux cristallins du substrat et du métal, agissent à l'encontre du mouillage. La contrainte de surface quant à elle induit une compression « hydrostatique » qui se traduit sur le paramètre de maille au travers de la loi de Laplace. Les calculs atomistiques *ab initio* permettent de différencier et hiérarchiser, dans l'énergie d'adhésion métal/oxyde les différentes composantes, c'est-à-dire le transfert de charge et la liaison chimique, les forces électrostatiques image ou celles à plus longue portée de type Van der Waals. Mais ils ne permettent pas d'appréhender dans le détail les phénomènes élastiques au sein d'une nanoparticule comportant plusieurs milliers d'atomes. Il faut alors avoir recours à des simulations de type dynamique moléculaire. Sur le plan expérimental, la détermination de  $W_{adh}$  sur des nanoobjets est délicate, d'autant plus qu'elle peut être entachée d'effets cinétiques lors de la synthèse qui conduisent à une forme hors équilibre. Pour y arriver, une approche, qui a cependant certaines limitations en matière de potentiel chimique, est la croissance sous ultra-vide du métal sur des surfaces monocristallines qui permet non seulement un contrôle à l'échelle atomique mais aussi la caractérisation fine des nanoparticules à l'aide de l'arsenal des techniques dites de science des surfaces.

Adhésion, (dé)mouillage, forme d'équilibre, contraintes, épitaxie, structure électronique et transfert de charge, chimie d'interface, alignement de bandes, mode et cinétique de croissance, rôle des défauts sont des questions qui se font écho et dont la compréhension requiert une vision globale des systèmes étudiés. Dans ce cadre général, le but de ce chapitre est d'illustrer l'apport du rayonnement synchrotron sur certaines de ces interrogations autour des interfaces métal/oxyde. Si possible, l'emphase sera mise sur l'intérêt d'un couplage étroit avec les simulations atomistiques de type *ab initio* ou dynamique moléculaire dans la mise en évidence des effets liés à l'échelle nanométrique. Plus spécifiquement, trois techniques sont mises en avant ici :

- la diffusion de rayons X en incidence rasante (GIXS/ GIXD /GIWAXS: Grazing Incidence X-ray Scattering/Diffraction/Wide-Angle Scattering)

et sa version aux petits angles (GISAXS : Grazing Incidence Small-Angle X-ray Scattering) ;

- l'absorption X de surface (SEXAFS : Surface Extended X-ray Absorption Fine Structures et XANES : X-ray Absorption Near Edge Structure) ;
- la photoémission haute-énergie (HAXPES : HARD X-ray Photoemission Spectroscopy).

Une présentation succincte des fondements de chacune d'entre-elles ainsi que de son couplage à l'environnement ultra-vide sera faite afin que le lecteur puisse comprendre son intérêt par rapport à la thématique abordée. Elle sera suivie d'exemples choisis qui correspondent aux problématiques industrielles précédemment évoquées. Ce chapitre ne prétend pas à être exhaustif ni sur les techniques ni sur les sujets abordés ; des renvois vers des références plus complètes de la littérature, en particulier vers des chapitres de cette série de livre, seront faits.

## 2. Concepts de base des techniques

GIXS, EXAFS et HAXPES sont trois techniques qui requièrent le rayonnement synchrotron pour des raisons différentes. La flux et la faible divergence sont nécessaires à la diffraction rasante compte tenu de la faible quantité de matière (de l'ordre de quelques monocouches) et de l'incidence très faible nécessaire à la limitation de la profondeur de pénétration. Le contrôle précis de l'énergie de photon est central dans l'absorption X. Enfin, l'HAXPES nécessite une source brillante à haute-énergie qui ne commence qu'à peine à être disponible en laboratoire (source Cr ou Ga  $K\alpha$ ).

### 2.1. Diffusion rasante des rayons X

La diffusion rasante de rayons X [Ren98, RLL09, DG09, HPB98, ANM01] est basée sur le phénomène de réflexion totale externe des rayons X. Dans la gamme des X durs, l'indice optique de la matière :

$$n = 1 - \delta - i\beta \quad \text{Équation 3}$$

est légèrement inférieur à un ( $\delta \approx 10^{-5} - 10^{-6}$ ) alors que l'absorption est très faible ( $\beta \approx 10^{-6} - 10^{-8}$ ). Il existe donc un angle critique  $\alpha_c = \sqrt{2\delta}$  de l'ordre du dixième de degré en dessous duquel une onde évanescente se propage parallèlement à l'interface vide/surface. Les coefficients de réflexion/transmission peuvent aisément se calculer au travers de l'optique de Fresnel (Figure 1). La profondeur de pénétration varie de façon exponentielle autour de  $\alpha_c$ , de quelques nanomètres vers plusieurs

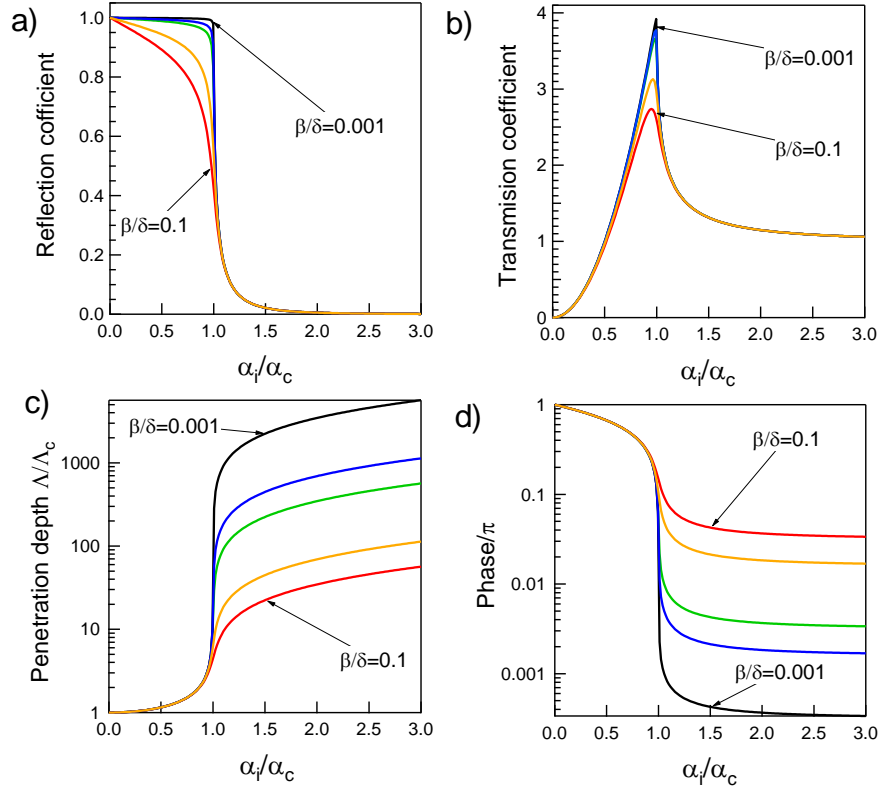


Figure 1: Evolution avec l'angle d'incidence du coefficient (a) de réflexion, (b) de transmission, (c) de la profondeur de pénétration and (d) du décalage de phase entre onde incidente et réfléchié pour différents coefficients d'absorption  $\beta/\delta$ . Les graphes sont normalisés par l'angle critique  $\alpha_c$  et la profondeur de pénétration  $\Lambda_c$  à  $\alpha_c$ .

micromètres. En choisissant donc un angle d'incidence  $\alpha$  inférieur à  $\alpha_c$ , la contribution au signal de diffraction de la surface est donc fortement exalté par rapport à celui de volume et de ses défauts. Cela requiert bien évidemment une source monochromatique peu divergente et la plus brillante possible.

La géométrie de diffusion, dite non-coplanaire, est schématisée sur la Figure 2. L'onde plane incidente de vecteur d'onde  $\vec{k}_i$  repéré par ses angles  $(0, \alpha_i)$  (dans le plan et hors du plan de la surface) et de longueur d'onde  $\lambda$  est diffusée après interaction avec la surface vers dans une direction  $\vec{k}_f$  définie par les angles  $(2\theta_f, \alpha_f)$ . Les coordonnées  $(q_x, q_y, q_z)$  de l'espace réciproque sont alors définies par :

$$\vec{q} = \vec{k}_f - \vec{k}_i = \frac{2\pi}{\lambda} \begin{bmatrix} \cos(\alpha_f) \cos(2\theta_f) - \cos(\alpha_{fi}) \\ \cos(\alpha_f) \sin(2\theta_f) \\ \sin(\alpha_f) + \sin(\alpha_i) \end{bmatrix} \quad \text{Équation 4}$$

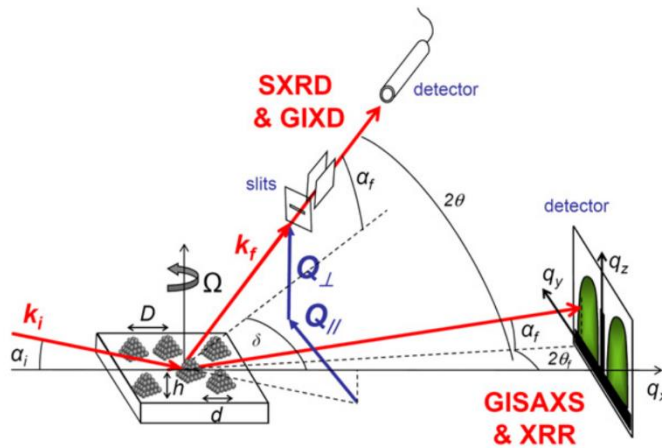


Figure 2: Vue schématique de la géométrie de diffusion rasante de rayons X sur des îlots sur une surface. Diffraction aux grands angles et diffusion centrale sont séparées.

L'intensité peut être collectée aux petits angles près de l'origine de l'espace réciproque et du faisceau réfléchi (GISAXS) [LCCG89, RLL09, Bab16]. Comme le facteur de structure atomique est alors proche du nombre d'électrons, seules les variations de densité électronique, typiquement sur des échelles du nanomètre au micromètre, donnent lieu à de la diffusion. Ces hétérogénéités peuvent être des îlots (le cas qui va nous intéresser par la suite), de la rugosité de surface, des inclusions en sous surface etc... Des informations peuvent être obtenues sur la taille, la forme et l'organisation spatiale de ces hétérogénéités. Dans le cas de la réflectivité X (XRR) [DG09],  $2\theta_f = 0$  et  $\alpha_f = \alpha_i$  ; seul  $q_z$  varie et permet de sonder les variations de contraste d'indice suivant la direction normale à la surface. A cause des effets de réflexion/réfraction, le traitement dans le cadre de l'approximation cinématique de diffusion simple n'est plus valable dès que  $\alpha_i$  et  $\alpha_f$  sont proches de l'angle critique  $\alpha_c$ , en particulier en GISAXS. Il est nécessaire d'avoir recours à un développement perturbatif du phénomène de diffusion dit de l'onde distordue [SSGS88, RSS95] (DWBA : Distorted Wave Born Approximation) [DG09, HPB98]. Dans le cas d'îlots sur une surface [RPM+99], le facteur de forme n'est plus la simple transformée de Fourier  $F(\vec{q})$  de la forme de l'objet diffusant mais la somme cohérente de quatre

chemins de diffusion impliquant ou non une réflexion sur le substrat et un transfert de vecteur d'onde différent :

$$\begin{aligned}
 F_{DWBA}(\vec{q}) = & F(q_x, q_y, k_f^z - k_i^z) && \text{Équation 5} \\
 & + r_{01}(\alpha_i)F(q_x, q_y, k_f^z + k_i^z) \\
 & + r_{01}(\alpha_f)F(q_x, q_y, -k_f^z - k_i^z) \\
 & + r_{01}(\alpha_i)r_{01}(\alpha_f)F(q_x, q_y, -k_f^z + k_i^z)
 \end{aligned}$$

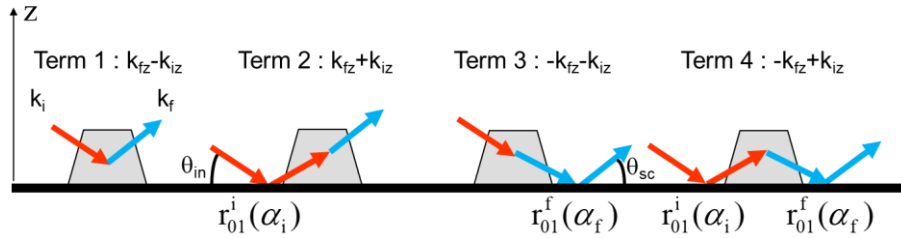


Figure 3: Représentation schématique des chemins de diffusion en DWBA pour un îlot sur un substrat.  $r_{01}(\alpha)$  correspond au coefficient de réflexion de la surface calculé à l'angle  $\alpha$ .

Cela conduit à un exaltation du signe diffusé pour  $\alpha_f = \alpha_c$ , dit pic de Yoneda.

Dans le cas de la diffusion aux grands angles [RT92, Ren98],  $\vec{q}$  permet de sonder des distances interatomiques, donc l'orientation cristalline des îlots par rapport au substrat (épitaxie) et les contraintes qui s'y développent. Pour amener les plans cristallins perpendiculaires à la surface en conditions de diffraction, c'est-à-dire placer  $\vec{q}$  sur la sphère d'Ewald, il est nécessaire de disposer d'une rotation normale à la surface (angle  $\Omega$  de la Figure 2). Au-delà de la cartographie de la diffraction dite dans le plan, l'analyse des modulations d'intensité diffusée le long des tiges de troncature du substrat permet d'avoir accès aux positions atomiques relative du dépôt et du substrat (SXR : Surface X-Ray Diffraction).

Sur le plan expérimental, l'angle d'incidence est fixé proche de l'angle critique et le signal est collecté suivant  $\vec{k}_f$ , en général, par un détecteur bidimensionnel pour couvrir une portion d'espace réciproque. En GISAXS [RDUL04], celui-ci est monté dans l'alignement du faisceau direct à une distance allant du mètre et au-delà pour couvrir un domaine angulaire de quelques degrés. Dans la géométrie la plus courante, la chambre ultra-vide est portée par un diffractomètre 5 cercles et l'échantillon est vertical. Le premier cercle permet de définir l'angle d'incidence et les berceaux



d'aligner la normale de l'échantillon avec l'axe de rotation  $\Omega$ . Le faisceau entre et sort de la chambre au travers de fenêtres en béryllium dont la diffusion parasite doit être supprimée par des fentes de garde sous vide. En GISAXS, un puits permet en sortie d'écranter le faisceau direct/réfléchi qui sont bien plus intenses que le signal diffus. Un tube de vol et la soustraction du signal avant dépôt permet d'aboutir à un bruit de fond très faible et excellente sensibilité par rapport à la quantité de matière diffusante. En GIXS, un bras orientable suivant les deux angles  $(2\theta_f, \alpha_f)$  permet de positionner le détecteur en un point donné de l'espace réciproque. La détection 2D et le mouvement continu permettent maintenant de cartographier intégralement une portion de l'espace réciproque en particulier dans le plan du substrat pour obtenir les différentes orientations épitaxiales des nanoparticules. La chambre est en plus usuellement équipée d'outils permettant de préparer les surfaces et d'évaporer les métaux afin de suivre *in situ*, voire en temps réel la croissance de l'interface.

## 2.2. Absorption X de surface

L'absorption X [LB16] consiste à mesurer le coefficient d'absorption linéaire  $\mu(E)$  autour d'un seuil d'un élément en fonction de l'énergie de photon  $E$ . Le domaine énergétique est couramment séparé (i) en la gamme EXAFS environ 50 eV au-delà du seuil où des oscillations de  $\mu(E)$  sont présentes et (ii) en la partie autour du seuil dite XANES (X-Ray Absorption Near-Edge Structure). Si la dernière renseigne sur l'état d'oxydation de l'élément étudié et de la symétrie du champ cristallin local autour de l'atome absorbeur, les oscillations EXAFS sont dues à des interférences constructives et destructives entre la fonction d'onde sphérique du photoélectron et celles rétrodiffusées sur les atomes voisins. A cause de la variation quasi-universelle du libre parcours moyen élastique des électrons, le signal EXAFS est dominé par des événements de diffusion simple à courte portée pour des énergies cinétiques de plus de 50 eV au-delà du seuil d'absorption. Il constitue donc une sonde de l'environnement local autour de l'élément absorbeur et peut être analysé pour extraire des informations sur les distances inter-atomiques (précision de l'ordre de 0.02Å), le nombre de voisins (précision 20%), leurs types et le degré d'ordre. Pour ce faire, la partie oscillante du signal  $\chi(E) = [\mu(E) - \mu_0(E)]/\mu_0(E)$  due au phénomène d'interférence doit être extraite après soustraction du coefficient d'absorption de l'atome isolé  $\mu_0(E)$  ; en pratique, celui est ajusté par une courbe douce.

En utilisant le vecteur d'onde associé au photoélectron  $k = \left[ \frac{2m}{\hbar^2} (hv - E_0) \right]^{\frac{1}{2}}$  ( $hv$  énergie du photon),  $\chi(E)$  peut être écrit dans l'espace de Fourier. En combinant la règle d'or de Fermi et le caractère dipolaire de l'absorption et en se limitant à des diffusions simples par toutes les atomes dans une coquille  $i$  à une distance  $R_i$  de l'atome émetteur, il est possible de démontrer que :

$$\chi(k) = \sum_i \frac{N_i A_i(k)}{k R_i^2} e^{-\frac{2R_i}{\lambda}} e^{-2\sigma_i^2 k^2} \sin[2kR_i + \phi_i(k)]. \quad \text{Équation 6}$$

$\chi(k)$  apparaît comme la somme de composantes sinusoïdales amorties dont l'amplitude et l'argument dépendent de termes:

- « atomiques » : l'amplitude  $A_i(k)$  et le déphasage  $\phi_i(k)$  à la diffusion sur l'atome  $i$  est accessible par des calculs numériques ;
- « structuraux » :  $N_i$  est le nombre de diffuseurs à la distance  $R_i$ ,  $\sigma_i$  est le facteur de Debye-Waller qui tient compte du désordre thermique et structural,  $\lambda$  est le libre parcours moyen inélastique.

$N_i, R_i$  sont les quantités d'intérêt en EXAFS. Cependant sans analyse spéciale basé sur l'Équation 6, la transformée de Fourier directe de  $\chi(k)$  permet d'obtenir une distribution radiale  $\chi(R)$  dont la position des pics reflète, au phase près, les distances interatomiques impliquées. Pour ce faire,  $\chi(k)$  est pondéré par une puissance de  $k$  ( $k^3$  en général) pour compenser de l'atténuation des oscillations dues au libre parcours moyen et au terme de Debye-Waller. Un filtrage de Fourier permet alors d'isoler la contribution de chaque voisinage.

Conceptuellement, une expérience XAS consiste à enregistrer le coefficient d'absorption  $\mu(E)$  en balayant l'énergie de photon à partir d'un seuil d'absorption jusqu'à environ 1 keV au-delà. De ce fait, il s'agit quasi-exclusivement d'une mesure synchrotron. La gamme spectrale définit la résolution en matière de distance. Deux modes de mesure sont couramment employés, soit au travers du courant de drain de l'échantillon (TEY : Total Electron Yield) soit au travers du signal de fluorescence de l'atome excité. La normalisation au flux incident se fait au travers du courant de drain d'une fenêtre en amont de l'échantillon. La comparaison à des standards à structures atomiques bien connues s'avère souvent très utile, non seulement pour la calibration des termes  $A_i(k)$  et  $\phi_i(k)$  mais aussi pour la partie XANES qui peut s'interpréter comme une somme pondérée d'environnements chimiques donnés. L'EXAFS de surface ne présente aucune spécificité par rapport à une mesure volumique, si ce n'est que l'élément absorbeur doit être uniquement présent à la surface de l'échantillon. Le couplage de la chambre ultra-vide à l'optique de la ligne de lumière se fait simplement au travers d'une fenêtre en béryllium transparente au rayons X. Il est cependant possible de tirer parti de la polarisation linéaire horizontale du faisceau synchrotron. En effet, la somme dans  $\chi(k)$  sur tous les voisins dépend, non seulement de leurs distances et de leur nombres, mais également de l'angle  $\Theta$  entre le vecteur champ électrique et la direction de la liaison au travers d'un terme en  $\cos^2 \Theta$ . Ainsi, en jouant sur l'angle d'incidence par rapport à la normale à la surface de l'échantillon, le signal est plus ou moins sensible aux liaisons chimiques dans le plan ou hors du plan de la surface.

### 2.3. Photoémission haute-énergie

La photoémission est basée sur l'effet photoélectrique découvert par H. Hertz en 1897 et conceptualisé par A. Einstein en 1905. La technique développée à partir des années 60 par le groupe de Siegbahn est sensible « essentiellement »<sup>1</sup> à la surface et offre une riche panoplie d'informations sur la nature, la quantité et l'environnement chimique des éléments mais aussi sur la structure de bandes. La photoémission consiste à analyser en énergie cinétique  $E_K$  les photoélectrons émis par un échantillon irradié par des photons d'énergie  $h\nu$ . L'énergie de liaison  $E_B$  au sein du matériau est obtenue au travers de :

$$E_K = h\nu - E_B - \phi \quad \text{Équation 7}$$

où le travail de sortie de l'échantillon  $\phi = E_v - E_F$  est la différence entre le niveau du vide et de Fermi. Connaissant le travail de sortie de l'analyseur  $\phi_A$  électriquement connecté à l'échantillon, l'énergie cinétique qu'il mesure donnée par :

$$E_{K,a} = E_K + \phi - \phi_A = h\nu - E_B - \phi_A \quad \text{Équation 8}$$

permet d'avoir accès à  $E_B$  indépendamment de la quantité inconnue  $\phi$ . En première approximation, la photoémission est donc une spectroscopie de la densité des états occupés (Figure 4).

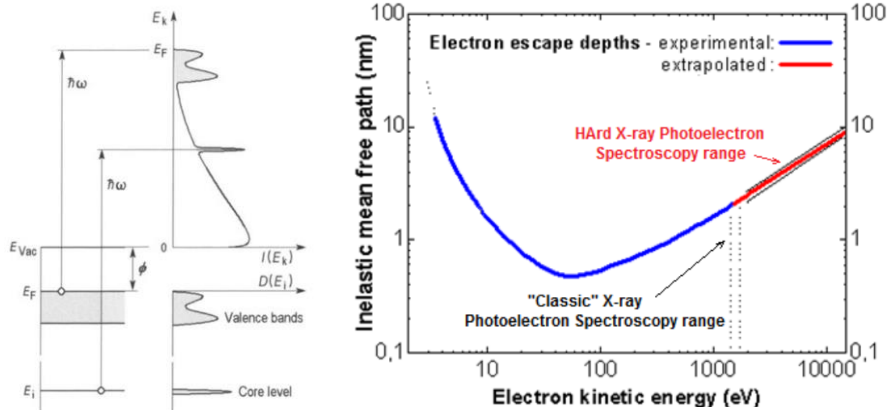


Figure 4: (Gauche) Diagramme schématique du principe de la photoémission montrant la correspondance entre la densité d'états occupés et le spectre mesuré. (Droite) « Courbe universelle » de variation du libre parcours moyen élastique en fonction de l'énergie cinétique ; la gamme XPS/HAXPES est indiquée en bleu/rouge.

<sup>1</sup> Nous allons voir par la suite le comment et le pourquoi des guillemets !

Il existe deux possibilités de relaxation pour le trou créé par le processus d'émission, soit par émission d'un photon soit par émission d'un électron dit Auger. Dans ce dernier cas, si un électron est photoémis à partir d'une orbitale profonde X, un électron des couches supérieures Y peut venir combler le trou et l'excès d'énergie peut être transmis à un autre électron des orbitales supérieures Z conduisant à son émission jusqu'au niveau du vide. L'énergie cinétique des électrons Auger sont caractéristiques du type de transition impliquée, notée XYZ, et de l'atome émetteur. En photoémission, la position en énergie des niveaux de cœur, référencée par rapport  $E_F$ , permet également d'identifier les éléments chimiques, d'où la capacité d'analyse chimique de la technique. Mais au-delà, la densité des électrons de valence induit un déplacement des niveaux de cœur en fonction l'environnement chimique de l'émetteur au travers d'un écrantage plus ou important de l'interaction avec le noyau. Ainsi, en s'oxydant, un élément chimique voit en général ses niveaux se décaler vers les plus hautes énergies de liaison. De la même façon, un champ électrique du par exemple à une zone de charge d'espace conduit à une courbure des bandes qui peut renseigner, comme on va le voir par la suite, sur le nature d'un transfert de charges à une interface. Afin, au travers de la conservation du vecteur d'onde parallèle de l'électron à la traversée de la surface, la mesure de la direction d'émission du photoélectron permet d'accéder à la structure de bandes.

Au laboratoire, une distinction est faite suivant l'énergie d'excitation entre l'XPS (X-ray Photoemission Spectroscopy) et l'UPS (Ultra-violet Photoemission Spectroscopy). Cette subdivision est somme toute arbitraire car le rayonnement synchrotron permet de balayer un continuum d'énergie d'excitation allant de l'ultra-violet mou aux rayons X durs. Typiquement pratiqué avec une source monochromatée et focalisée Al K  $K\alpha$  à 1486.6 eV au laboratoire (résolution  $\sim 0.3$  eV), l'XPS est utilisé pour sonder les niveaux de cœur et certaines transitions Auger. L'excitation UV (source He I à 21.2 eV au laboratoire) permet d'avoir une vision de la bande de valence du matériau étudié avec une meilleure résolution. Il est à noter qu'il existe une diminution continue de la section efficace de photo-ionisation (probabilité d'absorber un photon) avec  $h\nu$ . Parallèlement, la profondeur de pénétration du rayonnement augmente avec  $h\nu$  ( $\sim 20$  nm- $\mu$ m en XPS vs  $\sim 20$ -50 nm en UPS). Cependant, la réelle sensibilité à la surface de la photoémission provient des événements de diffusion inélastiques (excitation de plasmon, d'électrons de valence etc...) subis par le photoélectron lors de son trajet dans la matière. Le signal élastique est atténué exponentiellement sur une distance  $\lambda(E_K)$ , dite de libre parcours moyen, qui, en raison de la similitude des phénomènes inélastiques, suit une loi quasi « universelle » en fonction de l'énergie cinétique de l'électron émis (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**). Cette dernière présente un minimum de l'ordre de quelques monocouches autour de 50-100 eV avant de réaugmenter vers des valeurs de l'ordre de 1-3 nm dans la gamme XPS. Les valeurs réelles qui dépendent du matériau en

question sont soit mesurées soit estimées au travers de modélisations. Tanuma, Powell and Pen [TPP05] ont établi une formule analytique « universelle » qui dépend de la densité d'électrons, de la largeur de la bande interdite et du nombre d'électrons de valence. Le signal élastique s'accompagne également d'un bruit de fond inélastique qui augmente avec  $E_B$  (électrons secondaires) et à la traversée de chaque niveau de cœur; la soustraction de ce fond est un point clé dans la quantification en XPS et son analyse quantitative assez récente permet d'obtenir des informations sur des interfaces enterrées.

Deux solutions s'offrent donc au chercheur pour changer la profondeur sondée, (i) soit changer l'angle de collection  $\Theta$  entre l'analyseur et la normale à la surface pour augmenter la profondeur d'échappement  $\frac{\lambda}{\cos\theta}$ , (ii) soit changer l'énergie des photons pour faire varier l'énergie cinétique du photoélectron et donc  $\lambda(E_K)$ . La seconde option passe par l'utilisation du rayonnement synchrotron qui offre la possibilité de faire également des mesures résonantes à certains seuils. Fondamentalement, rien ne distingue XPS et HAXPES [Woi16] si ce n'est l'énergie des photons qui est de l'ordre de 1.2-1.4 keV dans le premier cas et peut aller jusqu'à 10 keV dans le second. A de telles énergies,  $\lambda(E_K)$  peut augmenter jusqu'à  $\sim 10$  nm. Sachant qu'en émission normale la profondeur « active » est  $\sim 3\lambda(E_K)$ , la contribution de l'extrême surface qui induit des déplacements chimiques spécifiques et qui peut être perturbée par des adsorbats devient minoritaire par rapport au signal de volume. L'HAXPES est donc plus sensible au volume et une profilométrie en profondeur peut être envisagée en changeant  $h\nu$ . En HAXPES, le recours au rayonnement synchrotron est préférable, à la fois pour la variabilité de l'énergie de photon et également pour la flux en raison de la forte décroissance des sections efficaces de photoionisation avec  $E_K$ . Cependant des sources de laboratoire suffisamment brillantes (Cr  $K\alpha$  et Ga  $K\alpha$ ) commencent à être commercialement disponibles.

La photoémission se pratique en environnement ultra-vide à la fois pour contrôler l'état de surface de l'échantillon mais aussi en raison du principe de mesure au travers d'analyseurs électrostatiques. Le plus couramment utilisé est hémisphérique. Il possède une colonne des lentilles électrostatiques d'entrée qui permet de refocaliser et de décélérer/accélérer les électrons émis par la surface avant l'entrée d'un analyseur constitué de deux hémisphères concentriques et polarisées. Celui-ci agit comme un filtre passe bande réglé sur l'énergie dite de passage qui définit la résolution de l'appareil avec le choix des fentes d'entrée. A la différence de l'XPS, l'analyseur et son électronique en HAXPES doivent être capable de gérer des tensions de plusieurs kilo-volts avec une excellente précision.

### 3. Exemples choisis d'études d'interfaces métal/oxyde

L'évaporation des métaux sur des surfaces monocristallines d'oxyde en environnement ultra-vide offre l'opportunité d'un contrôle et d'une étude à l'échelle atomique. Les exemples qui suivent vont essayer d'illustrer l'apport des techniques synchrotron (GISAXS/GIXS ; SEXAFS ; HAXPES) couplées aux simulations atomistiques dans la compréhension des phénomènes de croissance, du lien épitaxie/contrainte, de la chimie d'interface et de l'alignement de bandes.

#### 3.1. Autosimilarité et coalescence dynamique: le cas Au/TiO<sub>2</sub>(110)

La croissance non-mouillante par condensation d'une phase vapeur sur une surface intervient dans le cas de la formation de figures de buée comme dans celui de la croissance cristalline de nanoparticules. Les échelles de tailles vont ainsi du nanomètre au millimètre et les structures du liquide au solide cristallin. Néanmoins, la comparaison gouttelettes liquide/nanoparticule métallique présente une certaine pertinence pour les interfaces métal/oxyde peu adhésives ayant une mauvaise épitaxie. Le processus de croissance met en jeu un scénario générique impliquant les étapes (i) nucléation en général sur défauts, (ii) croissance à partir de la zone de capture des objets, (iii) coalescence au contact, (iv) percolation. Enormément de travaux ont été menés sur la question de la nucléation/croissance des nano-objets en particulier grâce aux microscopies en champ proche. L'idée est de remonter à des quantités physiques qui caractérisent la cinétique des phénomènes à l'échelle atomique (adsorption, diffusion, agrégation...) par comparaison à des simulations numériques de nucléation/croissance. A l'inverse, bien moins d'études ont abordé la phase de coalescence qui est restée du domaine des figures de buée. La raison tient entre autres à la difficulté de caractériser des collections denses de particules à fort taux de couverture. Dans ce contexte, le GISAXS offre la possibilité d'aller sonder, certes dans l'espace réciproque, la cinétique de croissance *in situ* et en temps réel [RLR+03, LEB+05, OLM+07, LLRJ07, LRLL08, RRLJ09]. La mesure ne pâtit pas d'effets de charge sur les oxydes isolants et permet d'avoir une vision statistique du comportement de l'objet moyen pour en déterminer le profil (rapport d'aspect et facetage). La technique est parfaitement adaptée à la problématique de l'auto-organisation en surface et peut être pratiquée de l'ultra-vide jusqu'à un environnement gazeux réactif [LSLL+11, CLJ+12]. En jouant sur l'angle d'incidence ou l'énergie de photon autour d'un seuil, il est même possible d'aller sonder des contrastes d'indice enterrés (dislocations ou joints de grains) ou d'obtenir un contraste chimique [LRL+05, LRLL08]. En couplant le GISAXS à la diffraction aux grands angles, morphologie et structure atomique peuvent être également corrélées.

L'exemple Au/TiO<sub>2</sub>(110) traité ici [LLRJ07] est un système modèle pour étudier les propriétés catalytiques spécifiques de l'or nanométrique [SLBM+08, LSL+11]. Les clichés GISAXS obtenus lors de la croissance (Figure 5) sont caractérisés par un lobe diffus dont la position et la largeur en  $q_{\parallel}$  est indicative de la distance interparticule  $L$  et de la taille latérale  $D$  des objets (Figure 6-insert). Son extension suivant  $q_{\perp}$  est inversement proportionnelle à leur hauteur  $H$ . L'évolution en fonction de l'épaisseur du film déposé (Figure 5) montre une concentration continue de l'intensité diffuse vers l'origine de l'espace réciproque. Cela traduit une augmentation des distances caractéristiques ( $D, H, L$ ) donc le processus de nucléation/croissance/coalescence.

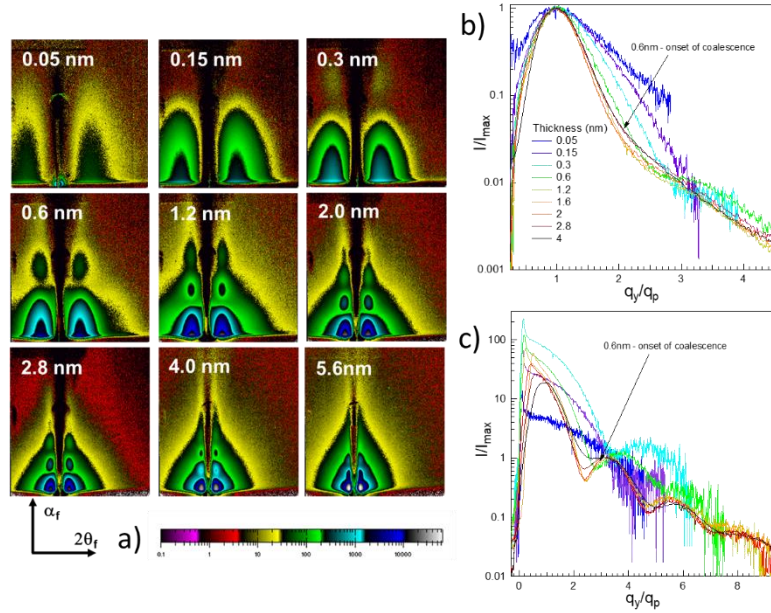


Figure 5: a) Clichés GISAXS obtenus lors de la croissance de nanoparticules d'Au/TiO<sub>2</sub>(110). L'épaisseur massique est indiquée sur la figure. L'angle d'incidence est proche de l'angle critique ( $\alpha_c = 0.13^\circ$  à 18 keV) et l'ouverture angulaire ( $\Delta 2\theta_f, \Delta \alpha_f$ ) du détecteur est d'environ  $3^\circ$ . Coupes d'intensité suivant les directions b)  $q_{\parallel} \sim 2\theta_f$  et c)  $q_{\perp} \sim \alpha_f$  normalisées au maximum et à la position du pic. La coupe est faite au niveau du pic de Yoneda (b) ou au maximum du pic de corrélation (c).

La modélisation de signal permet d'aller plus loin dans l'analyse de l'évolution de la morphologie [RLL09, LS02]. L'intensité diffuse (dans le cas dit de l'approximation monodisperse locale) s'écrit :

$$I(\vec{q}) = \langle |F_{DWB A}(\vec{q})|^2 \rangle S(q_{\parallel}), \quad \text{Équation 9}$$

comme le produit du facteur de forme moyen de la particule qui prend en compte les effets de diffusion multiples en DWBA (Équation 5) et de la fonction d'interférence  $S(q_{\parallel})$  dans le plan du substrat qui n'est rien d'autre que la transformée de Fourier de la fonction de corrélation de paires des positions des particules. Les corrélations entre position et taille/forme qui existe de par le processus de croissance<sup>2</sup> affecte le cliché de diffusion [RLL+04] ; cependant leur prise en compte exacte est loin d'être triviale et n'a été résolue analytiquement que dans le cas de modèle unidimensionnel de paracristal [LLR04, LLR07]. De même, au cours de la croissance, les îlots ne peuvent plus être considérés comme isolés les uns des autres sur le plan de la diffusion des rayons X. Les ondes diffusées par un îlot peuvent être à la fois atténuées lors de leur trajet dans la couche de particules mais aussi rediffusées dans la direction spéculaire par les voisins. Cet effet ne se fait sentir qu'en émergence rasante et se traduit par un arrondissement et un décalage progressif du pic de Yoneda ; cela correspond à un changement progressif de réfraction sur le substrat nu vers celle sur un film épais métallique ayant un angle critique plus important car plus dense sur le plan électronique (Figure 5-c). En étendant le formalisme perturbatif de la DWBA au gradient d'indice due à la couche complète d'îlots [LLR07], il est possible de redéfinir un facteur de forme qui prend en compte ces phénomènes. Corrélations spatiales et gradient d'indice ont été inclus ici dans l'analyse quantitative de façon à reproduire de façon satisfaisante les coupes d'intensité suivant les directions parallèle  $2\theta_f$  et perpendiculaire à la surface  $\alpha_f$ , puis le cliché GISAXS complet (Figure 6). La forme choisie pour décrire les particules est celle d'une sphère tronquée. Elle permet de parfaitement décrire la décroissance en loi de puissance de l'intensité à grands  $q_{\parallel}$  et  $q_{\perp}$  dans le régime dit de Porod; l'exposant obtenu est une caractéristique de la forme [RLL+04, RLL09] ainsi que l'isotropie du cliché en rotation<sup>3</sup>. Une gaussienne corrélée a été choisie pour décrire la distribution de taille/hauteur. La Figure 6 démontre qu'il est possible de reproduire parfaitement toute la dynamique de mesure (4 décades).

---

<sup>2</sup> Lien entre la zone de capture, la taille de chaque particule et la distance au premiers voisins.

<sup>3</sup> La présence de facettes latérales conduit à des tiges de diffusion caractéristiques à des angles  $\Omega$  caractéristiques de l'épitaxie de l'îlot.



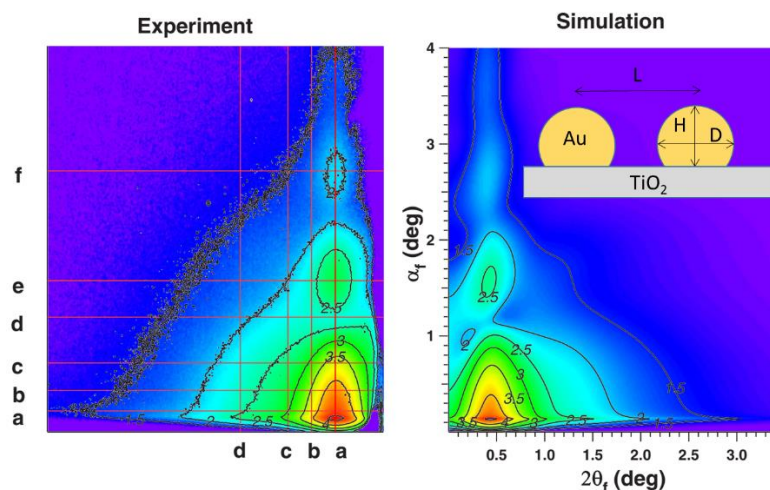


Figure 6: Cliché GISAXS expérimental de nanoparticules d'Au/TiO<sub>2</sub>(110) (épaisseur 1.6 nm) et cliché simulé avec une forme de sphère tronquée. Le code de couleur d'intensité est logarithmique (environ 10<sup>4</sup>). L'ajustement de la morphologie a été fait sur les coupes indiquées sur la figure de gauche.

L'évolution de la morphologie ainsi obtenue (Figure 7) présente deux régimes avec un seuil autour de 0.6-0.8 nm en épaisseur  $t$  : (i) croissance à densité constante ( $L \sim Cte$ ) avec une variation  $D \sim t^{0.33}$  qui traduit simplement la conservation de la matière  $t \propto \frac{D^3}{L^2}$  et (ii) coalescence avec  $D \sim t^{0.55}$ . Le GISAXS est par contre moins sensible à la phase de nucléation car, en raison de la faible taille des particules, la faible intensité diffusée est répartie sur tout l'espace réciproque. Cependant, l'analyse de la densité à saturation en fonction de la température (Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) [LJ12]) ou sa dépendance en début de croissance (Ag/MgO(001) [RRLJ09]) comparées à des simulations Monte-Carlo de croissance ou des modèles analytiques permet de démontrer que la nucléation est la plupart du temps hétérogène et dominée par les défauts de la surface. Dans le cas Ag/MgO(001), l'estimation de l'énergie de diffusion des atomes sur la surface (0.05 eV) est en accord avec la très faible interaction entre le métal et l'oxyde. Par contre l'exposant trouvée pour l'évolution de la taille en fonction du temps en phase de coalescence semble être caractéristique des interfaces métal/oxyde peu adhésives ; il est indépendant de la technique de mesure (GISAXS : Au/TiO<sub>2</sub>(110) :  $0.55 \pm 0.07$  [LLRJ07] ; Ag/MgO(001) :  $0.6 \pm 0.2$  [RRLJ09] ; Pt/Mg(001) : 0.5 [OLM+07] / plasmonique UV-visible Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) [LJ12]). Par contre, cette valeur diffère notablement de celle attendue  $D \sim t$  pour un

mécanisme de « coalescence statique »<sup>4</sup> pour lequel les particules croissent à positions fixes et fusionnent à rapport d'aspect constant lors de leur contact pour occuper leur centre de masse. Les simulations numériques et les approches analytiques [BK86, Mea92] prédisent un comportement linéaire qui est confirmé par les études expérimentales macroscopiques dans le cas des figures de buées [Bey06]. L'hypothèse de coalescence statique pour les particules métalliques est discutable à la lumière des preuves expérimentales et théoriques [DBJ97] de la possible diffusion de particules de grosses tailles dans le cas d'interfaces peu cohérentes et faiblement adhésives. Les simulations de cette « coalescence dynamique » [SGB91] impliquant un mouvement brownien conduit à un exposant proche de celui trouvé ici. Alors que les petits objets restent piégés sur les défauts, le glissement de la particule pourrait être déclenché par le passage d'une interface cohérente à incohérente lors de l'introduction de dislocations d'interface qui permettent d'accomoder la différence de paramètre de maille avec le substrat. Il est à noter que la transition à la coalescence coïncide effectivement avec la formation de particules à rapports d'aspect plus élevés donc moins mouillantes et moins adhésives (Figure 7 et Figure 11).

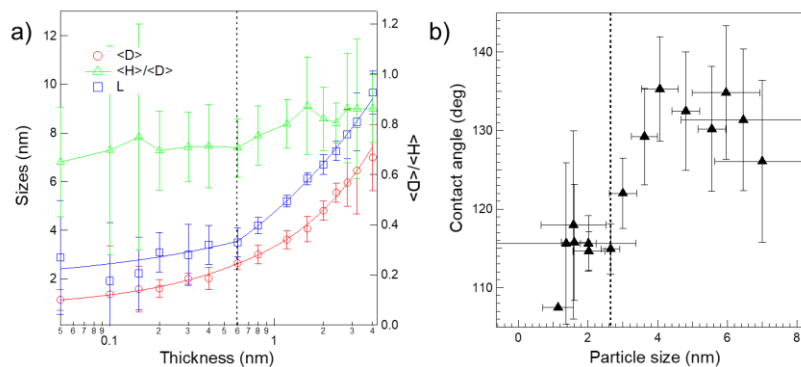


Figure 7: Evolution de la morphologie Au/TiO<sub>2</sub>(110) déduite de l'analyse de clichés GIXAXS : a) taille  $D$ , distance  $L$ , rapport d'aspect  $H/D$  en fonction de l'épaisseur massique du film. Ajustement en loi de puissance (traits) pour  $D$  et  $L$ . b) Angle de contact  $\theta_c$  en fonction de la taille  $D$ . Le trait pointillé vertical correspond au seuil de coalescence. L'énergie d'adhésion déduite de la loi de Young-Dupré pour les plus gros objets est de l'ordre de  $0.4 \text{ J.m}^{-2}$ .

Cette variation de mouillage avec la taille, rarement mise en évidence expérimentalement (voir paragraphe 3.3), est attribuable à l'évolution des contraintes épitaxiales dans les particules en accord avec la construction de Wulff-Kaischew généralisée [MK00]. Afin, la mesure dans l'espace réciproque montre de façon

<sup>4</sup> Caractéristique des liquides.

statistique l'autosimilarité de la morphologie lors de la coalescence. En effet, après normalisation du signal à la position du pic de corrélation (Figure 5-b,c), les coupes d'intensité se superposent après le seuil de coalescence ; la morphologie est identique à un facteur d'échelle près. Dans le cas Au/TiO<sub>2</sub>(110) [LLR07, LLRJ07], l'analyse fine du désordre de distance démontre que la coalescence induit une perte de mémoire du caractère aléatoire de la nucléation et une mise en ordre partielle du système.

Pour conclure, le GISAXS couplée à des mesures de spectrométrie de masse lors de la réaction d'oxydation du CO dans des conditions représentatives de pression et température a permis de mettre en lumière un optimum de réactivité sur des particules 3D [SLBD+07, LSSL+11] ; la dépendance en taille pointe vers une réaction sur des sites sous coordonnés. Ces résultats sur des systèmes modèle se comparent favorablement à des mesures faites sur des catalyseurs réels [LSSL+11].

### **3.2. Epitaxies rotationnelles fonction de la taille et de la température : le cas Pt/MgO(001)**

Les métaux non réactifs (Ag, Pd, Pt) à la surface (001) de MgO constituent des systèmes modèles tant pour les études expérimentales que théoriques sur le contact entre ces matériaux dissimilaires. La structure cubique face centrées des deux partenaires, le faible transfert de charge et l'interface abrupte favorisent une analyse détaillée des phénomènes d'épitaxie. Un consensus expérience/théorie, valable sur l'ensemble des métaux de la série de transition [Gon99], est établi sur l'adsorption du métal à l'aplomb des atomes d'oxygène favorisant ainsi l'orientation cube/cube  $M[100](001) \parallel MgO[100](001)$  au détriment de l'empilement (111) plus compact et d'énergie de surface inférieur. Le Pd [RBR98] (désaccord paramétrique de -7.64%) forme des films pseudo-morphophes alors que les particules d'Ag [FDL+96, RRB99] y tendent en grossissant sans jamais atteindre la pseudomorphie (désaccord paramétrique de -3%) (voir paragraphe 3.3). La croissance latérale des îlots s'accompagne de l'introduction à un seuil critique en taille de dislocations d'interface. La différence de comportement entre les métaux provient de l'énergie d'interaction métal/oxyde qui décroît le long de la série. Cependant, dans le cas du Pt, deux orientations ont été reportées dans la littérature,  $Pt[100](001) \parallel MgO[100](001)$  (-6.83%) et  $Pt[\bar{1}\bar{1}0](111) \parallel MgO(001)[110]$  en fonction du flux incident, de la température ou de la technique de dépôt.

L'épitaxie à l'interface Pt/MgO(001) a été abordée *in situ* par diffraction rasante de rayons X en fonction de la taille des particules et de la température (300-1000 K) de croissance par évaporation [OLM+07]. Les observations expérimentales ont été rationalisées à l'aide de calculs atomistiques de type dynamique moléculaire. Ces derniers sont fondés sur (i) une interaction métal-métal reproduisant au second

moment la densité d'états et (ii) sur une surface d'énergie potentielle à N-corps (fonction de la coordinance) ajustée sur des calculs de fonctionnelle de la densité pour l'interaction métal-oxyde [GMN06].

L'analyse GISAXS met en avant une croissance d'îlots proche de l'équilibre de rapport d'aspect  $\frac{D}{H} = 1.4$  constant avec une forme de pyramide à base carrée à 1000 K. L'exposant de coalescence  $D \sim t^{0.5}$  est similaire à celui trouvé pour Au/TiO<sub>2</sub>(110). Pour des dépôts à des températures inférieures (800 K), les balayages  $\theta$ - $2\theta$  normal à la surface (Figure 3-a) montre la présence (i) d'une orientation dominante (111) du Pt avec des fautes d'empilement ABC et (ii) d'une minoritaire (001) (Figure 3-d). Par contre, le balayage angulaire en  $\omega$  autour du pic (220) du Pt met en évidence la présence de deux épitaxies : (i) Pt[ $\bar{1}\bar{1}0$ ](111)  $\parallel$  MgO[110](001) et (ii) Pt[ $\bar{1}\bar{1}0$ ](111)  $\parallel$  MgO[100](001) à 15° l'une de l'autre. Les pics de diffraction de la première s'accompagne de satellites à des angles bien définis qui correspondent à des îlots tournés ; ces rotations permettent de minimiser l'énergie d'interface.

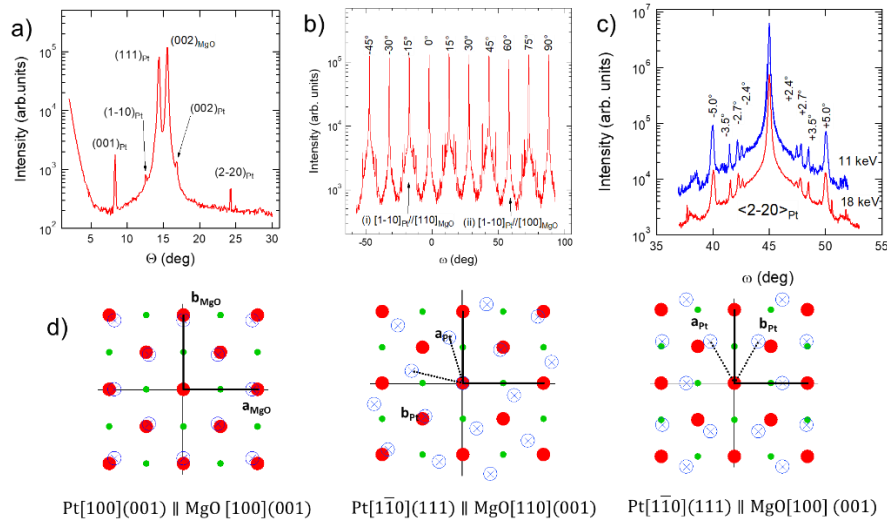


Figure 8: Dépôt Pt(3.8nm)/MgO(001) à 800 K : a) balayage  $\theta$ - $2\theta$  normal à la surface. b) Balayage angulaire  $\omega$  à la position du pic de Bragg (220) du Pt. La répétition des pics tous les 30° est due à la symétrie trois du plan (111) et l'existence des quatre directions équivalentes  $\langle 110 \rangle$  de MgO. c) Zoom du balayage précédent montrant les épitaxies rotationnelles du Pt. d) Modèles atomiques des trois épitaxies tournées (O : rouge ; vert : Mg ; bleu : Pt). Les cellules de surface du MgO et du Pt sont en traits gras et pointillé.

A température de croissance au-delà de 1000 K ou pour des films élaborés à plus basses températures mais recuits à 1500-1600 K, la diffraction met en évidence uniquement l'épitaxie (001) cube/cube. L'analyse des positions des pics {220} du Pt (Figure 9-a) montre que  $a_{Pt}$ , le paramètre de maille moyen du Pt dans le plan, s'étend à des tailles inférieures à 5 nm pour rattraper la différence par rapport au substrat (désaccord  $-6.83\%$ ) sans atteindre la pseudomorphie; d'après la diffraction hors-plan, la déformation a lieu à volume constant.  $a_{Pt}$  retourne progressivement vers la valeur volumique lorsque la couverture augmente. Ce retour se corrèle parfaitement avec la taille attendue par le principe du Vernier (6.2 nm ; flèche Figure 9-a) pour l'introduction de la première dislocation d'interface. Dans des films percolés, en raison d'interactions répulsives élastiques, les dislocations s'organisent sous forme d'un réseau qui donne lieu à des pics satellites de diffraction dus à l'alternance de zone de bonne et mauvaise coïncidence [RGB98]. La déformation induite par les dislocations à la surface de films minces peut être même exploitée comme gabarit pour une croissance auto-organisée; elles agissent comme sites périodiques favorables pour la nucléation/croissance de nanoparticules (cas du Co/Ag/MgO(001) [LRL+05]).

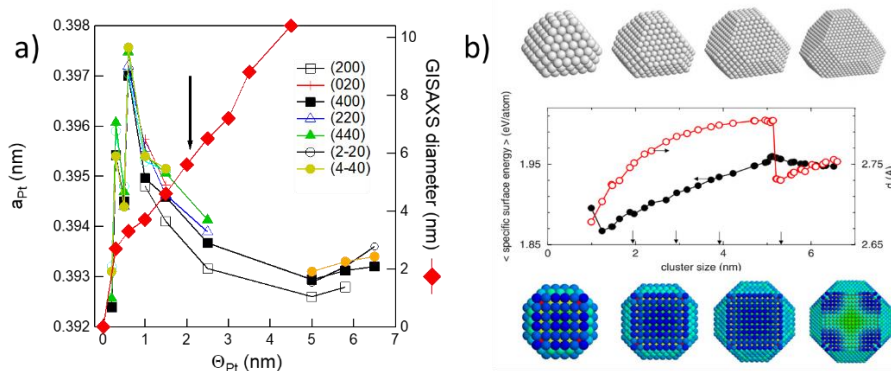


Figure 9: Ilots en épitaxie  $Pt[100](001) \parallel MgO[100](001)$  : a) Evolution en fonction de l'épaisseur du film du paramètre de maille du Pt dans le plan déduit de la position des pics {220}. La taille des îlots déduite du GISAXS est donnée sur l'axe de gauche. Le dépôt est réalisé à 1000 K. b) Variation de l'énergie de surface spécifique moyenne  $\epsilon_s(N)$  et du paramètre de maille d'interface moyen  $d_{||}$  en fonction de la taille. Les particules indiquées par des flèches sont représentées sur le panneau du haut et la carte de pression à l'interface sur le panneau du bas (rouge : compression ; bleu : tension).

Afin de d'expliquer les observations, l'énergie de surface moyenne des clusters supportés  $\epsilon_s(N) = [E(N) - N\epsilon_B] N^{-2/3}$  a été calculée en fonction de la taille pour les deux orientations épitaxiales (111) et (001).  $E(N)$  est l'énergie d'un cluster de  $N$

atomes et  $\varepsilon_B$  l'énergie par atome dans le volume. Par analogie avec la goutte liquide,  $\varepsilon_s(N)$  permet de s'affranchir de la contribution de volume et mettre en évidence les clusters à stabilité accrue. Dans le cas de l'orientation (111) (Figure 10-a),  $\varepsilon_s(N)$  décroît avec la taille de façon monotone en raison de la simple réduction du nombre d'atomes sous-coordonnés. La coïncidence Pt/O à l'interface est relativement mauvaise sauf pour les petits clusters. Les faibles oscillations sont dues à l'introduction de zones un peu plus favorables à l'interface (Figure 10-a ; cartes de pression), mais leur influence est faible sur la forme des objets et l'énergie d'adhésion. Le paramètre de maille dans le plan d'interface  $d_{\parallel}$  retrouve rapidement sa valeur de volume. A l'opposé, pour les particules en orientation (001),  $\varepsilon_s(N)$  croît progressivement en raison de la détérioration de la coïncidence Pt/O à l'interface. La réduction de l'adhésion à l'interface contrecarre l'effet de réduction de coordinence et est corrélée à l'évolution de  $d_{\parallel}$  qui subit une forte contraction, comme dans l'expérience, lors de l'introduction de la première dislocation (Figure 9).

Au-delà des plus petites tailles, les calculs montrent une préférence énergétique pour l'orientation (111) comparée à (001) (Figure 10-a vs Figure 9-b), en apparence contradiction avec les observations expérimentales. Cependant les simulations de croissance atome par atome en température démontrent qu'en début de croissance, les clusters sont à l'état liquide [GM10]. Comme leur température de fusion décroît avec la taille, ils cristallisent à la taille correspondant à la température de croissance dans l'orientation de plus faible énergie à cette taille, qui est de type (001). Pour des raisons cinétiques, il est alors très défavorable de retourner dans l'orientation (111) énergétiquement plus favorable. Donc l'épitaxie (001) observée à haute température l'est pour des raisons cinétiques ! De même, les profils d'énergie en fonction de l'angle de désorientation  $\Delta\omega$  pour les clusters (111) font apparaître des minima locaux qui sont liés à la coïncidence entre le métal et son site d'adsorption favorable. La cartographie des minima (Figure 10-b) met en avant (i) pour les tailles inférieures à 2 nm les orientations de haute symétrie  $\Delta\omega = 0^\circ$  (Pt[ $\bar{1}\bar{1}0$  || MgO[110]) et  $\Delta\omega = 15^\circ$  (Pt[ $\bar{1}\bar{1}0$  || MgO[100]) et (ii) au-delà de 2 nm, un bande de  $2-3^\circ$  autour de  $\Delta\omega = 0^\circ$ . Si l'alignement de la rangée dense du métal suivant la direction d'accord Pt/O favorise clairement  $\Delta\omega = 0^\circ$  en l'absence d'accord de symétrie (Figure 8-d), les distorsions en bord d'îlots expliquent en partie la stabilité accrue pour certains angles à certaines tailles. Leur observation en diffraction (Figure 8-c) résulte probablement d'un blocage cinétique.

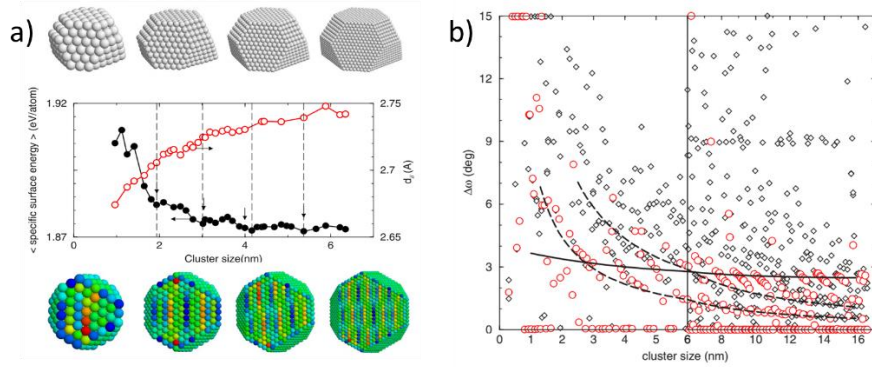


Figure 10: Ilots en épitaxie  $\text{Pt}(111) \parallel \text{MgO}(001)$  : a) comme Figure 9-b. b) Minima locaux d'énergie en fonction de d'angle de désorientation  $\Delta\omega$  (par rapport à  $\text{Pt}[\bar{1}\bar{1}0](111) \parallel \text{MgO}[110](001)$ ) à différentes tailles de clusters. Les points rouges (noirs) correspondent au minium global (local) et les traits pointillés sont des guides.

### 3.3. Epitaxie et contraintes dans îlots : le cas de l'argent

L'énergie de surface  $\gamma$ , qui est le travail réversible pour créer une unité de surface, et la contrainte de surface  $f$ , qui est le travail requis pour étirer une surface pré-existante, sont deux paramètres thermodynamiques qui interviennent dans le cadre de nombreux phénomènes, tels que la croissance, l'épitaxie, l'adhésion. Ces quantités, identiques dans le cas liquide, sont reliées par la relation de Shuttleworth  $f = \gamma + \frac{d\gamma}{d\varepsilon}$ , où  $\varepsilon$  est la déformation du solide considéré. La contribution croissante des atomes en surface par rapport au volume conduit à des formes d'équilibre, des propriétés mécaniques, des taux d'évaporation, des vitesses de frittage qui dépendent de la taille comme montrées dans les équations de Gibbs-Thomson, de Laplace-Young ou de Kelvin. Cependant, ces équations ne prennent pas en compte la dépendance des quantités  $\gamma$  et  $f$  avec la taille. La littérature est loin d'être claire à ce sujet, ni sur la tendance ni sur l'existence d'un comportement universel quel que soit le matériau. Des différences notables, jusqu'à un ordre de grandeur, apparaissent dans les mesures expérimentales de  $\gamma$  et  $f$  ( $\gamma = 1.3 - 7.2 \text{ J.m}^{-2}$ ;  $f = 1.42 - 6.3 \text{ N.m}$  pour l'Ag) alors que la théorie prévoit des valeurs constantes jusqu'à des tailles de l'ordre de 2 nm et une faible augmentation en dessous. De plus la détermination de  $f$  au travers de la loi de Laplace  $f = \frac{3\Delta d D}{4 d \kappa}$ , qui la relie à la variation de distance interatomique  $d$  à la taille de la particule  $D$  et à la compressibilité de volume  $\kappa$ , n'est valable que pour des objets non supportés ou en matrice. Ainsi, un substrat cristallin induit un contrainte

supplémentaire dite d'interface liée à la relation épitaxiale avec la particule (voir paragraphe 3.2). La vision classique en fonction de la taille passe par la formation d'une interface pseudomorphe aux premiers stades de la croissance, une augmentation progressive des contraintes qui induit un changement de rapport d'aspect jusqu'à l'introduction d'une dislocation d'interface (voir Pt(001)/MgO(001) paragraphe 3.2).

L'importance relative des contraintes de surface et d'interface a été abordée pour des nanoparticules d'Ag supportées sur trois substrats, cristallins MgO(001), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) ou amorphe SiO<sub>2</sub>, ayant des désaccord paramétriques, respectivement positif, négatif (quelques %) et nul avec le métal. La variation de la distance Ag-Ag  $d$  a été déterminée par SEXAFS au seuil L<sub>3</sub> (3350 eV) de l'argent en fonction de la taille  $D$  des particules estimée au travers de leur réponse plasmonique [LJ12] et comparée à des simulations atomistiques de dynamique moléculaire dans le cas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) [LGC+16]. Par rapport à la diffraction, l'absorption X donne intrinsèquement une vision moyenne de  $d$  en prenant en compte tous les atomes et pas seulement ceux qui diffractent en phase.

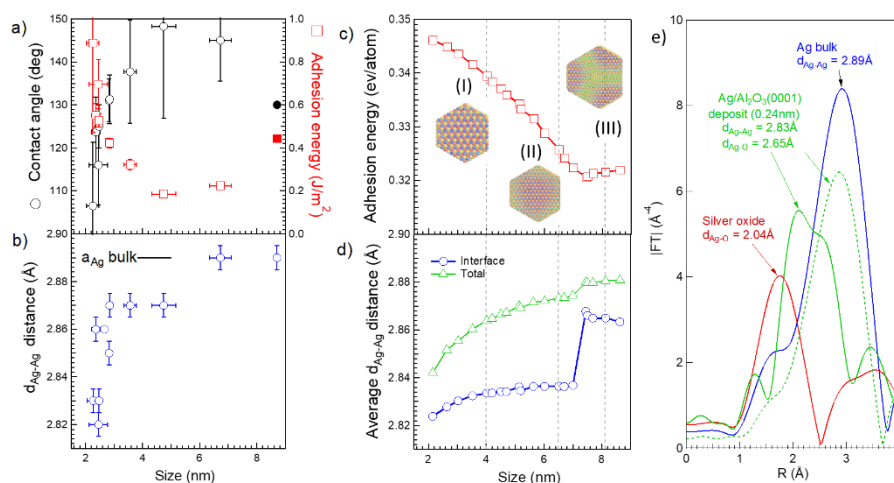


Figure 11: Nanoparticules Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) : Variation en fonction de la taille : a) de l'angle de contact et de l'énergie d'adhésion déterminés par plasmonique et b) de la distance Ag-Ag déduite du premier pic de la transformée de Fourier du signal EXAFS. c)d) Même quantités tirées des simulations de dynamique moléculaire. Les incrustations correspondent à des cartes de potentiel d'interaction Ag-alumine : bleu (fort), vert (moyen), rouge (faible). f) Transformée de Fourier de  $k^3\chi(k)$  correspondant à de l'argent (bleu) et son oxyde (rouge) massifs ou à un dépôt d'environ une monocouche sur Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) (vert). La différence entre la mesure normale (pointillé) et rasante (continu,  $\theta = 60^\circ$ ) met en lumière un site d'absorption préférentiel.



Dans la cas Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001), la transformée de  $k^3\chi(k)$  met en avant un pic unique à 2.90Å due à la distance premier voisin Ag-Ag. Si la comparaison du XANES à des standards démontre la métallicité des particules, l'incidence rasante pour les dépôts de faibles épaisseurs révèle une composante supplémentaire attribuée à un site bien défini d'absorption correspondant à une distance Ag-O de 2.65Å en accord avec les simulations DFT dans lesquels l'atome d'Ag se place en prolongation de la structure corindon de l'alumine. Ce site suggère une mise en contrainte des particules. Son impact sur la forme des agrégats a été abordé dans analyse diélectrique de la réponse plasmonique (qui est extrêmement sensible à la morphologie) sous la forme de sphère tronquée<sup>5</sup>. Lors de la croissance, le rapport d'aspect (diamètre/hauteur) et donc l'énergie d'adhésion  $W_{adh}$  passe un minimum pour des particules de 5-6 nm. L'énergie d'adhésion obtenue à partir de la loi de Young-Dupré (Équation 2) et l'angle de contact décroît de 0.9 à 0.2 J.m<sup>-2</sup> ( $\gamma_{Ag}=1.24$  J.m<sup>-2</sup>) avant de tendre vers une valeur constante de 0.48 J.m<sup>-2</sup> [LJ12, LGC+16]. Cette modulation de forme, rarement mise en évidence expérimentalement et qui rappelle celle observée dans le cas Au/TiO<sub>2</sub>(110) [LLRJ07] (voir Figure 7-b), a lieu en parallèle avec un accroissement progressif de la distance Ag-Ag extraite de la transformée de Fourier  $\chi(R)$ . La simulation atomistique permet d'interpréter ces observations. Les plus petites particules sont fortement contractées, avec une tendance à la pseudomorphie donnant lieu à une distance interfaciale Ag-O bien définie. A plus grandes tailles,  $d$  approche le paramètre de maille de volume induisant ainsi des zones de mauvaise coïncidence à l'interface. A une taille critique, la compression est relâchée par l'introduction d'une dislocation d'interface qui s'accompagne d'un minimum de  $W_{adh}$  et d'une variation brutale de  $d$ .

Cependant la variation observée combine des effets de contraintes de surface et d'interface et ne permet pas d'en déterminer clairement l'importance relative. A ce titre, la comparaison avec d'autres systèmes mesurés aussi par EXAFS est très

---

<sup>5</sup> Une analyse de la coordination moyenne en EXAFS donne une taille d'agrégat similaire à la mesure optique.

illustrative

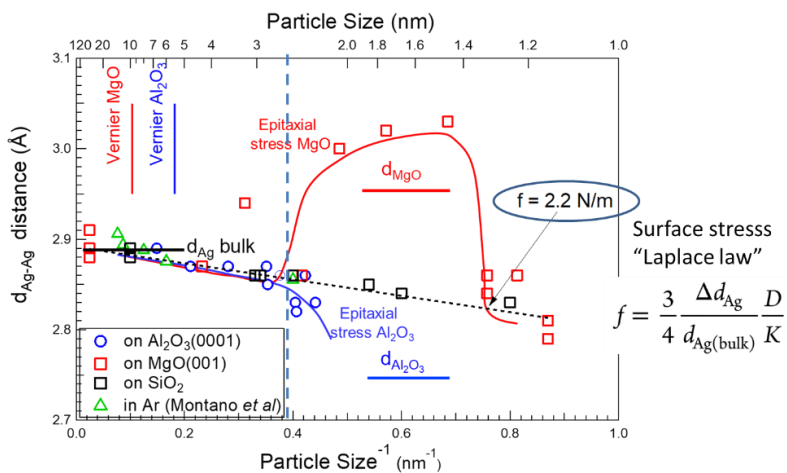


Figure 12). Dans le cas de l'Ag, la loi de Laplace semble être vérifiée pour des tailles supérieures à 3 nm, sur des substrats cristallins, amorphe ou en matrice de gaz neutre. L'ajustement donne une valeur de  $f = 2.2 \text{ N.m}^{-1}$  qui permet de borner la valeur de  $\gamma$  d'après la relation de Shuttleworth car  $\frac{d\gamma}{d\varepsilon} > 0$  pour les métaux. Des calculs sur des clusters aboutissent à la même valeur jusqu'à une taille de 2 nm. Par contre, la contrainte de surface n'est plus dominante en dessous

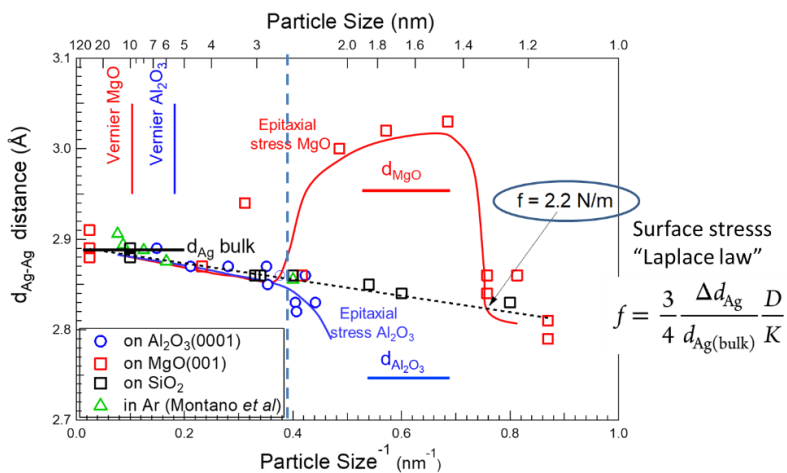


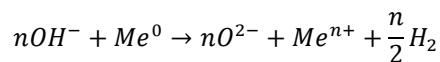
Figure 12 Evolution de la distance  $d_{\text{Ag-Ag}}$  obtenue par analyse EXAFS dans des nanoparticules en fonction de leur taille déduite soit par plasmonique soit par analyse de la coordination EXAFS moyenne. Trois systèmes sont comparés : Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)

*(désaccord paramétrique -5%), Ag/MgO(001) (désaccord paramétrique 3%), Ag/SiO<sub>2</sub> et des clusters en matrix Ar. La ligne en pointillé noire correspond à l'ajustement en loi de Laplace. Les tailles attendues pour l'introduction de la première dislocation d'après la règle de Vernier sont indiquées par des traits verticaux.*

de 3 nm où la déviation par rapport à la loi de Laplace se fait sentir, mais uniquement pour les substrats cristallins en raison de la contribution épitaxiale. Cette dernière dépend du signe du désaccord paramétrique. Le cas des agrégats sur MgO (désaccord paramétrique de +3%) est cependant intrigant. Si vers une taille de 2 nm leur paramètre de maille tend vers la pseudomorphie, en dessous de 1.5 nm, d vient se raccorder sur la droite de loi de Laplace. Il semble que les plus petits objets soient moins enclins à se déformer que les plus gros sous l'effet de la contrainte d'interface. La même observation a été faite par SEXAFS sur le système inverse constitué d'îlots de MgO sur Ag(001) [CGN+19]. Pour ce dernier cas, la simulation démontre que la raison réside dans un accroissement de la rigidité des liaisons lorsque la coordinence diminue, ce qui rend les petits objets moins élastiques.

### 3.4. La chimie d'interface : chrome et hydroxyle sur Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)

La surface d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) est bien souvent employé comme modèle pour échapper à la complexité des situations réelles où l'alumine est impliquée telles que la catalyse, les céramiques ou la question de la galvanisation des aciers alliés. Disponible sous forme de cristaux stables thermodynamiquement, ce substrat présente la capacité, en raison du caractère d'acide de Lewis des atomes d'Al terminaux, d'absorber dissociativement la molécule d'eau sous forme de groupements hydroxyle OH. Contrairement à d'autres surfaces d'oxyde, cela lui confère un caractère de surface hydroxylée modèle. Les groupements OH peuvent modifier de façon drastique le comportement des adsorbats par rapport à une surface sèche. En particulier, les métaux tels que l'Al, le Zn, le Cu ou les métaux de transition tels Rh, Ti, Co s'oxydent au contact des hydroxyles suivant la réaction, plus ou moins activée [LJ05, CDJM02] :



Cette réaction limitée à l'interface peut dans une certaine mesure agir comme une « glue » pour renforcer l'adhésion. Ainsi pour un métal présentant que peu d'interactions avec les groupements OH (e.g. métaux nobles), l'emploi de couches tampon (« buffer layers » en anglais) de métaux de transition comme le Ti, Ni ou Cr est une option bien souvent employée sur le plan industriel pour modifier le

comportement au mouillage. Leur fonctionnement nécessite donc de comprendre finement la structure et la chimie de l'interface. A ce titre, le cas du Cr/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) constitue un système modèle, en particulier dans le contexte de la galvanisation ; les calculs théoriques ont démontré qu'une monocouche à l'interface renforce l'adhésion du zinc et fait passer la rupture de l'interface d'adhésive à cohésive [CTLG+16, LGN+16]. Cependant, il semble que même les surfaces d'alumine préparées par recuit haute-température sous ultra-vide présentent des groupements hydroxyles résiduels de structure non périodique. Leur existence et leur rôle sur l'adsorption du Cr ont été explorés par absorption X autour du seuil K du Cr (6000 eV) pour des épaisseurs de métal de quelques monocouches [MGC+19] ; l'analyse EXAFS a été combinée à des simulations de type fonctionnelle de la densité afin de déterminer la configuration locale du métal.

Comparé au métal et à Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, la position en énergie du seuil et sa forme (XANES) pour un dépôt sous-monocouche montrent de fortes similarités avec l'état d'oxydation Cr<sup>3+</sup> dans Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et permet d'écarter les états d'oxydation Cr<sup>2+</sup> et Cr<sup>6+</sup> (Figure 13). L'état 4+ comme dans CrO<sub>2</sub> n'est par contre pas totalement exclu. A plus forte épaisseur, une contribution métallique due à la croissance de particules apparaît. L'analyse quantitative des oscillations EXAFS (Équation 6) a été faite à partir des phases extraites du code FEFF9 validées sur le Cr métal et Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en considérant que chaque atome de Cr est entouré d'un voisinage O et Cr. La similitude de la distance Cr-O (1.92-1.95 Å) trouvée pour tous les dépôts avec celle dans Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1.94 Å) est une preuve supplémentaire de la formation d'un environnement Cr<sup>3+</sup> similaire à Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Cependant, la présence de plus de trois atomes d'O dans l'environnement du Cr révèle la présence d'un oxygène supplémentaire par rapport aux trois atomes de surface attendu pour l'adsorption du Cr sur une surface Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) terminée Al (Figure 14-c). Lorsque la couverture augmente, des distances Cr-Cr apparaissent à des valeurs intermédiaires entre l'oxyde (2.96 Å) et le métal (2.52 Å) et le nombre de voisins O chute ; l'environnement métallique du Cr apparaît progressivement.

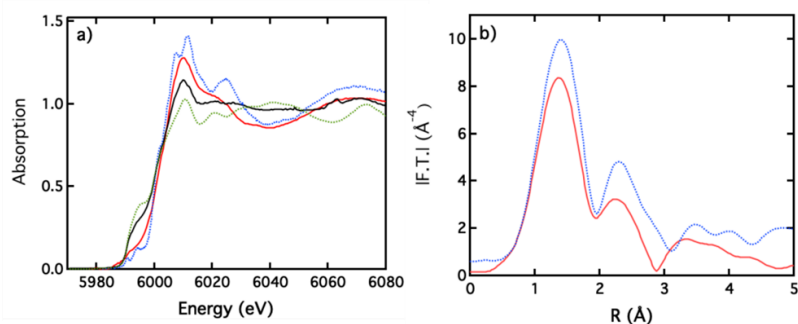


Figure 13: a) Spectres XANES au seuil d'absorption K du Cr :  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (bleu), Cr métal (vert), dépôt d'une demi-monocouche (rouge) et quelques monocouches (noir) de  $\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ . b) Comparaison de  $\chi(\mathbf{R})$  pour le film le plus mince (rouge) et  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (bleu).

La présence d'un atome d'O excédentaire et l'oxydation du Cr peut être attribué à la présence de groupements OH résiduels. Pour en déterminer la configuration atomique, un criblage systématique des configurations ( $\times 24$ ) d'adsorption du Cr contenant n O et m H ( $n, m=1-3$ ) ou de substitution de Cr a été entrepris par calcul *ab initio* pour des états d'oxydation du Cr allant de 0 à 6+. Sur la surface nue, un atome de Cr isolé donne lieu à des distances Cr-O de 2.15 Å et à l'absence de transfert de charge, contrairement à l'expérience. Le critère de comparaison avec l'expérience s'est basé sur l'état d'oxydation<sup>6</sup> 3+/4+ et la distance Cr-O tirés de l'expérience, car ni l'un ni l'autre ne permet de trancher de façon non ambiguë. Parmi, les configurations isolées, seules quatre présentent une stabilité thermodynamique suffisante. Partant des modèles structuraux dérivés du calcul et des phases obtenues à partir de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  pour O et  $\text{Cr}_5\text{Al}_8$  pour l'Al, les oscillations EXAFS ont été simulées (Figure 14-a) en laissant libres dans l'ajustement seulement le paramètre de Debye-Waller et la coordination apparente pour tenir compte des effets de polarisation en  $3 \cos^2(\Theta)$ ,  $\Theta$  étant l'angle entre le champ électrique incident et la direction de la liaison Cr-O. La configuration dite Cr+OH<sub>2</sub> (Figure 14-c) qui correspond à des atomes de Cr 5-fois coordonnés sur une surface d'alumine hydroxylée (3 O de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  à 1.96, 2.02, 2.17 Å et 2 O supplémentaires à 1.76, 1.88 Å) est la seule à reproduire correctement les oscillations EXAFS. Les autres présentent des facteurs de Debye-Waller aberrants ou ignorent la contribution des atomes d'Al. De même, les calculs *ab initio* de probabilité de transitions électroniques de la forme du seuil (FDMNES : Finite-Difference Method Near-Edge Spectra) confirme le site d'adsorption. Dans l'hypothèse plus restrictive d'une disponibilité plus faible en O dû à une structure

<sup>6</sup> Si dans toutes les configurations l'oxygène adopte une charge formelle 2+, l'état de charge de l'H varie entre -1 et +1 suivant l'environnement local.

désordonnée de la couche d'hydroxyles, la configurations Cr+OH<sub>2</sub> reste la plus stable sur le plan thermodynamique.

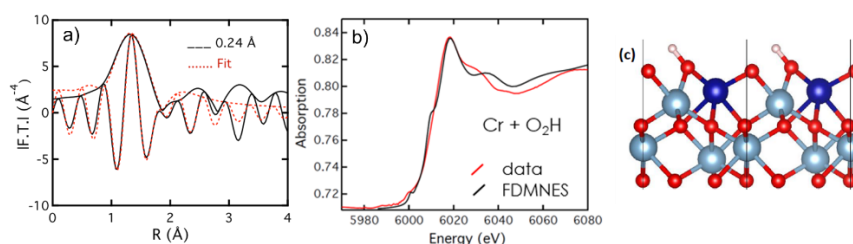


Figure 14: Dépôt d'un dixième de monocouche de Cr/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) ne présentant pas de distance Cr-Cr (atome de Cr isolés) : a) Comparaison entre l'amplitude et la partie imaginaire de  $\chi(\mathbf{R})$  entre l'expérience et le modèle structural *ab initio*. b) Idem pour la simulation du seuil. c) Modèle structural Cr+OH<sub>2</sub> : Al (bleu ciel), O (rouge), H (blanc), Cr (bleu foncé).

Cet exemple illustre la capacité de la combinaison de l'absorption X et des calculs *ab initio* pour déterminer le site d'adsorption d'un métal. Au-delà de cela, le Cr permet de démontrer que la surface d'alumine, malgré un recuit haute température sous ultravide, conserve des groupements OH résiduels. Si ceux-ci jouent un rôle important dans le physico-chimie de la surface, leur configuration exacte et leur densité restent largement indéterminées comme leur rôle sur les relaxations de surface mesurées en GIXS bien plus faibles que celles calculées [Ren98].

### 3.5. Alignement de bandes à l'interface Ag/ZnO(0001)

Les couches d'Ag, dont la croissance est parfaitement maîtrisée dans le contexte des vitrages bas-émissifs, pourraient présenter une alternative intéressante à l'ITO (Indium Tin Oxide) en raison de la raréfaction de l'indium. Son emploi potentiel dans les éclairages à base de diodes électroluminescentes organiques pose la question de la nature du contact électrique (résistif ou Schottky) entre le métal et son oxyde support qui contrôle, non seulement le transport de charge au travers de l'interface mais également la résistivité du film au travers du coefficient de réflexion électronique à l'interface. Concernant l'interface entre les métaux et ZnO, le paysage sur la nature du contact électrique est loin d'être clair. Si les métaux capables de réduire l'oxyde donnent lieu à un contact résistif, la barrière de Schottky peut varier d'une fraction d'électron-volt pour les métaux nobles en fonction de la préparation de l'interface.

La nature de l'alignement de bandes à l'interface entre les surfaces polaires de ZnO(0001) et l'Ag a ainsi été revisitée par photoémission en fonction de la nature de

la terminaison (Zn ou O) et du dopage en H qui potentiellement métallise la surface. L'idée a consisté à maîtriser au mieux la préparation de la surface de cristaux de ZnO et la formation de l'interface par évaporation à l'aide des techniques de science des surfaces. L'approche expérimentale a combiné XPS et UPS au laboratoire et HAXPES sur des films continus au synchrotron.

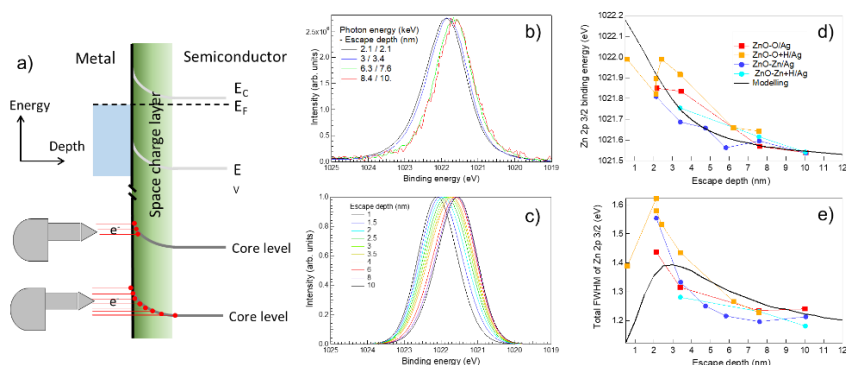


Figure 15: a) Principe de mesure de la courbure de bande par photoémission. b) Evolution de la forme du pic Zn 2p 3/2 avec l'énergie de photon. c) Simulation du profil de raie. Evolution d) de la position et e) de la largeur à mi-hauteur avec la profondeur d'échappement pour différentes terminaisons de ZnO et états d'hydrogénation (points) comparée à la modélisation (trait noir)

Lors du dépôt, l'UPS permet d'accéder aisément à (i) la variation de travail de sortie  $\Delta\phi$  au travers de la coupure des électrons secondaires, (ii) à la variation de courbure de bande  $\Delta V_{bb}$  au travers du déplacement par rapport au niveau de Fermi du seuil de la bande de valence<sup>7</sup> et (iii) donc à leur combinaison qui est la variation d'énergie d'ionisation  $\Delta I = \Delta\phi + \Delta V_{bb}$ . Le transfert de charge entre le métal et ZnO se répartit entre le dipôle de surface ( $\Delta I$ ) et la zone de charge d'espace ( $\Delta V_{bb}$ ). D'après le signe du dipôle, l'Ag est cationique sur la face O et anionique sur la face Zn en accord avec les arguments de guérison de la polarité de surface.

Malheureusement, la sensibilité de surface de la photoémission de laboratoire ne permet pas de savoir comment la structure électronique de surface se connecte à celle du volume. En particulier, l'amplitude absolue de la courbure de bande ni la position du niveau de Fermi sur des cristaux préparés (et dopés !) par bombardement/recuit ne sont connues. Pour pallier à cela, des dépôts d'Ag couvrants de  $\sim 10$  nm sur des surfaces ZnO(0001) ont été analysés en HAXPES pour sonder, en fonction de l'énergie photon (2-8.4 keV) donc de la profondeur d'échappement (2.1-10 nm, estimée à partir de la formule TPP2M [TPP05]), la position et l'élargissement du

<sup>7</sup> Pour autant que les états pleins du métal ne le masque pas.

niveau de cœur Zn 2p 3/2 qui reflète la variation de potentiel du à la zone de charge d'espace (Figure 15-a). Le flux de photon incident est ici important car le signal de photoélectrons est fortement atténué par la couche d'argent d'une dizaine de nanomètres d'épaisseur. La largeur du pic à mi-hauteur est la contribution gaussienne d'un ajustement de Voigt du pic, corrigée de la fonction d'appareil estimée par un ajustement d'une référence massive d'Au (niveau Au 4f). La variation de la position du pic avec le profondeur d'échappement (Figure 15-b) traduit une courbure de bande vers le bas près de l'interface, qui dépend peu du type de surface ou de son hydrogénation. Afin d'exploiter quantitativement les données, le profil de raie peut être modélisé (Figure 15-c) par une somme d'émission à différentes profondeurs exponentiellement amorties :

$$I_t(E) = \frac{1}{\lambda} \int_0^{+\infty} e^{-\frac{z}{\lambda}} I(z, E) dz \quad \text{Équation 10}$$

où  $E$  est l'énergie de liaison,  $\lambda = \lambda_0 \cos \Theta$  la profondeur d'échappement fonction du libre parcours moyen et  $\Theta$  l'angle d'émission, et  $I(z, E)$  est la forme intrinsèque du profil de raie à la profondeur  $z$  qui peut être prise comme gaussienne ou lorentzienne. Cependant la position centrale  $E_0(z)$  de cette raie varie avec la profondeur en raison du champ électrique dans la zone de charge d'espace. Comme la profondeur sondée en HAXPES est bien plus grande que celle affectée par le dipôle de surface,  $E_0(z)$  peut être pris comme la solution de l'équation de Poisson pour un semi-conducteur homogène avec une zone de charge d'espace de largeur  $W$  de densité de porteur  $N_d$ , c'est-à-dire :

$$\begin{aligned} E_0(z) &= E_0 - V_{bb} \left(1 - \frac{z^2}{W^2}\right) \quad (z < W) \\ E_0(z) &= E_0 \quad (z > W) \end{aligned} \quad \text{Équation 11}$$

$E_0$  est le niveau de référence dans le volume et  $V_{bb}$  est l'amplitude de la courbure de bande. Dans ce modèle parabolique,  $W = \sqrt{2\varepsilon(0)[V_{bb}]/eN_d}$  où  $\varepsilon(0)$  est la constante diélectrique statique du semi-conducteur. Suivant les paramètres choisis, la courbure de bande peut produire une forte asymétrie sur le profil total  $I_t(E)$ . L'analyse des tendances d'évolution (Figure 15-d,e) et des profils expérimentaux (Figure 15-c) permet de déduire  $W = 2.8 \pm 1$  nm et  $V_{bb} = 0.75 \pm 0.1$  eV. La densité de porteurs  $N_d = 1.0 \pm 0.8 \cdot 10^{20}$  cm<sup>-3</sup> correspond à une charge d'écrantage raisonnable dans la couche de surface de  $Q_D \cong N_d W \approx 2.5 \pm 3 \cdot 10^{13}$  cm<sup>-2</sup>. Combiné aux résultats de photoémission, la valeur de  $V_{bb}$  permet de positionner le niveau de Fermi à  $E_F - E_V = 2.1$  eV bien au-dessus de la moitié de la bande interdite, démontrant le fort dopage n du cristal. De même,  $V_{bb} - \Delta V_{bb}$  permet, d'avoir accès aux courbures de bandes absolues sur les cristaux natifs (-0.4/-0.6 eV sur la face O/Zn). Cette courbure de bandes vers le bas est fortement accentuée par l'hydrogénation de la surface (-



1.35/-1.3 eV pour O/Zn) pour atteindre une valeur de l'ordre du tiers de la bande interdite ( $E_g = 3.32$  eV) sans pour autant plonger sous le niveau de Fermi.

La complémentarité de l'UPS et de l'HAXPES permet d'aboutir à l'alignement de bandes (Figure 3) qui est indépendant de l'orientation ou de la préparation de la surface. Une fois corrigée de la variation d'énergie d'ionisation, la barrière de Schottky obtenue de l'ordre de 0.7-1 eV est en bon accord avec les déterminations de la littérature.

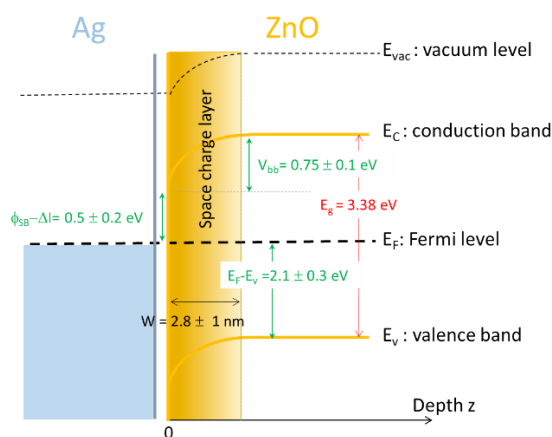


Figure 16: Alignement de bandes à l'interface Ag/ZnO(0001) déduit de l'analyse de photoémission UPS et HAXPES.  $\phi_{SB}$ ,  $\Delta I$  sont la barrière de Schottky et la variation d'énergie d'ionisation lors du dépôt.

#### 4. Conclusion

Les questions posées par les interfaces entre les métaux et les oxydes recouvrent de nombreux domaines applicatifs comme fondamentaux. Les exemples introduits ici ont eu pour but de démontrer tout l'intérêt du rayonnement synchrotron, et son couplage à des simulations atomistiques, pour aller sonder la croissance, la forme d'équilibre, l'épitaxie, l'état de contrainte, la chimie de surface, le site d'adsorption et l'alignement de bandes sur des systèmes modèle. Brilliance et variabilité de l'énergie sont deux caractéristiques capitales du rayonnement synchrotron qui ont été exploitées pour avoir une vision *in situ* des phénomènes dès les premiers stades d'adsorption jusqu'à la formation d'interfaces étendues en passant par des nanoparticules. Le panel des techniques d'intérêt décrites ici (GIXD/GISAXS, SEXAFS, HAXPES) est loin d'être exhaustif. L'accent a été mis essentiellement sur les aspects morphologiques et structuraux. Mais le rayonnement synchrotron est aussi d'une grande pertinence dans

l'étude des comportements électroniques ou magnétiques à ces interfaces. Au-delà de l'ultra-vide, il offre de plus en plus d'opportunités d'analyses aux interfaces solide/gaz ou solide/liquide en conditions réalistes de température et/ou de potentiel chimique. Ces mesures *operando*, comme la diffraction rasante sous gaz ou la photoémission à pression proche de l'ambiante, permettent déjà d'aborder des questions sur les changements structuraux et la composition de surface dans des nanoparticules en conditions de réactivité catalytique.

## 5. Bibliographie

- [ANM01] J. Als-Nielsen and D. McMorrow. *Elements of modern X-ray physics*. John Wiley & Sons, New York, 2001.
- [Bab16] D. Babonneau. La diffusion centrale des rayons X en incidence rasante pour l'étude des surfaces et films minces nanostructurées. In R. Guinebretière and P. Goudeau, editors, *Rayons X et Matière 5*, volume 5 of *Sciences des Matériaux*, chapter 2, pages 53–79. ISTE Editions, 2016.
- [Bey06] D. Beysens. Dew nucleation and growth. *C.R. Physique*, 7:1082–1100, 2006.
- [BK86] D. Beysens and C. M. Knobler. Growth of breath figures. *Phys. Rev. Lett.*, 57:1433–1436, 1986.
- [CDJM02] S.A. Chambers, T. Droubay, D.R. Jennison, and T.R. Mattsson. Laminar growth of ultrathin metal films on metal oxides: Co on hydroxylated  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001). *Science*, 297:827–831, 2002.
- [CGN<sup>+</sup>19] G. Cabailh, J. Goniakowski, C. Noguera, J. Jupille, R. Lazzari, J. Li, P. Lagarde, and N. Trcera. Understanding nanoscale effects in oxide/metal heteroepitaxy. *Phys. Rev. Materials*, 3:046001, 2019.
- [CLJ<sup>+</sup>12] N. Chaâbane, R. Lazzari, J. Jupille, G. Renaud, and E. A. Soares. CO-induced scavenging of supported Pt nanoclusters: a GISAXS study. *J. Phys. Chem. C*, 116:23362–23370, 2012.
- [CTLG<sup>+</sup>16] R. Cavallotti, H.-L. Thi Le, J. Goniakowski, R. Lazzari, J. Jupille, A. Koltsov, and D. Loison. New routes for engineering the adhesion at Zn/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) interface. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 18:3032–3039, 2016.
- [DBJ97] P. Deltour, J.L. Barrat, and P. Jensen. Fast diffusion of a Lennard-Jones cluster on a crystalline surface. *Phys. Rev. Lett.*, 78:4597–4600, 1997.
- [DG09] J. Daillant and A. Gibaud. *X-ray and neutron reflectivity: principle and applications*, volume 770 of *Lectures notes in physics*. Springer, 2009.
- [FDL<sup>+</sup>96] A.M. Flank, R. Delaunay, P. Lagarde, M. Pompa, and J. Jupille. Epitaxial silver layer at the MgO(100) surface. *Phys. Rev.B*, 53:R1737, 1996.

- [GM10] J. Goniakowski and C. Mottet. Simulation of the growth of metal nanoclusters on the MgO(100) surface. *Phys. Rev. B*, 81:155443, 2010.
- [GMN06] J. Goniakowski, C. Mottet, and C. Noguera. Non-reactive metal/oxide interfaces: from model calculations towards realistic simulations. *Phys. Stat. Sol.*, 243:2516–2532, 2006.
- [Gon99] J. Goniakowski. Transition metals on the MgO(100) surface: evolution of adsorption characteristics along the 4d series. *Phys. Rev. B*, 59:11047, 1999.
- [HPB98] V. Holý, U. Pietsch, and T. Baumbach. *High-resolution X-ray scattering from thin films and multilayers*, volume 149 of *Springer Tracts in Modern Physics*. Springer, 1998.
- [LB16] P. Lagarde and V. Briois. L'EXAFS : une technique synchrotron d'ordre local. In R. Guinebretière and P. Goudeau, editors, *Rayons X et Matière 4*, volume 5 of *Sciences des Matériaux*, chapter 2, pages 85–131. ISTE Editions, 2016.
- [LCCG89] J. R. Levine, J. B. Cohen, Y. W. Chung, and P. Georgopoulos. Grazing incidence small angle X-ray scattering: a new tool for studying thin film growth. *J. Appl. Cryst.*, 22:528–532, 1989.
- [LEB<sup>+</sup>05] F. Leroy, J. Eymery, D. Buttard, G. Renaud, and R. Lazzari. Growth of Ge on Si(001) studied *in situ* by grazing incidence small angle X-ray scattering. *J. of Cryst. Growth*, 275:e2195–e2200, 2005.
- [LGC<sup>+</sup>16] R. Lazzari, J. Goniakowski, G. Cabailh, R. Cavallotti, N. Trcera, J. Jupille, and P. Lagarde. Surface and epitaxial stress for supported metal clusters. *Nano Lett.*, 16:2574–2579, 2016.
- [LGN<sup>+</sup>16] H.-A. T. Le, J. Goniakowski, C. Noguera, A. Koltsov, and J.-M. Maigne. First-principles study on the effect of pure and oxidized transition-metal buffers on adhesion at the alumina/zinc interface. *J. Phys. Chem. C*, 120:9836–9844, 2016.
- [LJ05] R. Lazzari and J. Jupille. Interfacial chemistry and wetting of metallic films on the hydroxylated  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) surface. *Phys. Rev. B*, 71:045409, 2005.
- [LJ12] R. Lazzari and J. Jupille. Growth kinetics and size-dependent wetting of Ag/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) nanoparticles studied via the plasmonic response. *Nanotechnology*, 23:135707, 2012.
- [LLR04] F. Leroy, R. Lazzari, and G. Renaud. Effects of near-neighbor correlations on the diffuse scattering from a one-dimensional paracrystal. *Acta. Cryst. A*, 60:565–581, 2004.
- [LLR07] R. Lazzari, F. Leroy, and G. Renaud. Grazing incidence small angle X-ray scattering from dense packing of islands on surfaces: development of DWBA and correlation between particle sizes and spacing. *Phys. Rev. B*, 76:125411, 2007.
- [LLRJ07] R. Lazzari, F. Leroy, G. Renaud, and J. Jupille. Self-similarity during growth of the Au/TiO<sub>2</sub>(110) model catalyst as seen by grazing incidence X-ray scattering techniques. *Phys. Rev. B*, 76:125412, 2007.

- [LRL<sup>+</sup>05] F. Leroy, G. Renaud, A. Letoublon, R. Lazzari, C. Mottet, and J. Goniakowski. Self-organized growth of nanoparticles on a surface patterned by a buried dislocation network. *Phys. Rev. Lett.*, 95:185501, 2005.
- [LRL08] F. Leroy, G. Renaud, A. Letoublon, and R. Lazzari. Growth of Co on Au(111) studied by multiwavelength anomalous grazing incidence small angle X-ray scattering: From ordered nanostructures to percolated thin films and nanopillars. *Phys. Rev. B*, 77:235429, 2008.
- [LS02] R. Lazzari and I. Simonsen. *GranFilm*: a software for calculating thin-layer dielectric properties and Fresnel coefficients. *Thin Solid Films*, 419:124–136, 2002.
- [LSSL<sup>+</sup>11] I. Laoufi, M.C. Saint-Lager, R. Lazzari, J. Jupille, O. Robach, S. Garaudée, G. Cabailh, P. Dolle, H. Cruguel, and A. Bailly. Size and catalytic activity of supported gold nanoparticles: an *in operando* study during CO oxidation. *J. Phys. Chem. C*, 115:4673–4679, 2011.
- [Mea92] P. Meakin. Droplet deposition, growth and coalescence. *Rep. Prog. Phys.*, 55:157–240, 1992.
- [MGC<sup>+</sup>19] M. Messaykeh, J. Goniakowski, G. Cabailh, J. Jupille, R. Lazzari, P. Lagarde, and N. Trcera. Chromium adsorption reveals a persistent hydroxylation of vacuum-annealed  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ (0001). *J. Phys. Chem. C*, 2019.
- [MK00] P. Müller and R. Kern. Equilibrium nano-shape changes induced by epitaxial stress (generalised Wulff-Kaishew theorem). *Surf. Sci.*, 457:229–253, 2000.
- [OLM<sup>+</sup>07] J. Olander, R. Lazzari, B. Mangili, J. Goniakowski, G. Renaud, and J. Jupille. Size- and temperature-dependent epitaxy for a strong film-substrate mismatch: The case of Pt/MgO(001). *Phys. Rev. B*, 76:075409, 2007.
- [RBR98] G. Renaud, A. Barbier, and O. Robach. Growth, structure, and morphology of the Pd/MgO(001) interface: Epitaxial site and interfacial distance. *Phys. Rev. B*, 60:5872–5882, 1998.
- [RDUL04] G. Renaud, M. Ducruet, O. Ulrich, and R. Lazzari. Apparatus for real time *in situ* quantitative studies of growing nanoparticles by grazing incidence small angle X-ray scattering and surface differential reflectance spectroscopy. *Nucl. Inst. Meth. B*, 222(3-4):667–680, 2004.
- [Ren98] G. Renaud. Oxide surfaces and metal/oxide interfaces studied by Grazing Incidence X-Ray Scattering. *Surf. Sci. Rep.*, 32:1–90, 1998.
- [RGB98] G. Renaud, P. Guénard, and A. Barbier. Misfit dislocation network at the Ag/MgO(001) interface: A grazing-incidence X-ray-scattering study. *Phys. Rev. B*, 58:7310, 1998.
- [RLL<sup>+</sup>04] C. Revenant, F. Leroy, R. Lazzari, G. Renaud, and C. R. Henry. Quantitative analysis of grazing incidence small angle X-ray scattering: Pd/MgO(001) growth. *Phys. Rev. B*, 69:035411–1, 2004.
- [RLL09] G. Renaud, R. Lazzari, and F. Leroy. Probing surface and interface morphology with grazing incidence small angle X-ray scattering. *Surf. Sci. Rep.*, 64:255–380, 2009.

- [RLR<sup>+</sup>03] G. Renaud, R. Lazzari, C. Revenant, A. Barbier, M. Noblet, O. Ulrich, F. Leroy, J. Jupille, Y. Borenstein, C.R. Henry, J.P. Deville, F. Scheurer, J. Mane-Mane, and O. Fruchart. Real time *in situ* quantitative study of growing islands by grazing incidence small-angle X-ray scattering. *Science*, 300:1416–1419, 2003.
- [RPM<sup>+</sup>99] M. Rauscher, R. Paniago, H. Metzger, Z. Kovats, J. Domke, H. D. Pfannes, J. Schulze, and I. Eisele. Grazing incidence small angle X-ray scattering from free-standing nanostructures. *J. Appl. Phys.*, 86(12):6763–6769, 1999.
- [RRB99] O. Robach, G. Renaud, and A. Barbier. Structure and morphology of the Ag/MgO(001) interface during *in situ* growth at room temperature. *Phys. Rev. B*, 60(8):5858–5871, 1999.
- [RRLJ09] C. Revenant, G. Renaud, R. Lazzari, and J. Jupille. Defect-pinned nucleation, growth, and dynamic coalescence of Ag islands on MgO(001): an *in situ* grazing-incidence small-angle X-ray scattering study. *Phys. Rev. B*, 79:235424, 2009.
- [RSS95] M. Rauscher, T. Salditt, and H. Spohn. Small-angle X-ray scattering under grazing incidence: the cross section in the distorted-wave Born approximation. *Phys. Rev. B*, 52(23):16855–16863, 1995.
- [RT92] I. K. Robinson and D. J. Tweet. *Rep. Prog. Phys.*, 55:599, 1992.
- [SGB91] A. Steyer, P. Guenoun, and D. Beysens. Growth of droplets on a substrate by diffusion and coalescence. *Phys. Rev. A*, 44(12):8271–8277, 1991.
- [SLBD<sup>+</sup>07] M.C. Saint-Lager, A. Bailly, P. Dolle, R. Baudoing-Savois, P. Taunier, S. Garaudée, S. Cuccaro, S. Douillet, O. Geaymond, G. Perroux, and O. Tissot. New reactor dedicated to *in operando* studies of model catalysts by means of surface X-ray diffraction and grazing incidence small angle X-ray scattering. *Rev. Sci. Inst.*, 78:083902, 2007.
- [SLBM<sup>+</sup>08] M.C. Saint-Lager, A. Bailly, M. Mantilla, S. Garaudée, R. Lazzari, P. Dolle, O. Robach, J. Jupille, I. Laoufi, and P. Taunier. Looking by grazing incidence small angle X-ray scattering at gold nanoparticles supported on rutile TiO<sub>2</sub>(110) during CO oxidation. *Gold. Bull.*, 42:159, 2008.
- [SSGS88] S. K. Sinha, E. B. Sirota, S. Garoff, and H. B. Stanley. X-ray and neutron scattering from rough surfaces. *Phys. Rev. B*, 38(4):2297–2311, 1988.
- [TPP05] S. Tanuma, C. J. Powell, and D. R. Penn. Calculations of electron inelastic mean free paths. *Surf. Interface Anal.*, 37(1):1–14, 2005.
- [Woi16] J. Woicik, editor. *Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy (HAXPES)*, volume 59 of *Springer Series in Surface Sciences*. Springer International Publishing, 2016.

## **6. Remerciements**

L'auteur souhaite adresser ses plus vifs remerciements à l'ensemble de ses collaborateurs de l'Institut des NanoSciences de Paris, du laboratoire mixte CNRS/St-Gobain et des lignes de lumière Lucia à SOLEIL et BM32 à l'ESRF.