Étude par photoémission de niveaux de cœur de la croissance du platine sur le palladium (111)

D. Radosavkic, R. Belkhou, J. Thiele, N. Barrett, C. Guillot

► To cite this version:

D. Radosavkic, R. Belkhou, J. Thiele, N. Barrett, C. Guillot. Étude par photoémission de niveaux de cœur de la croissance du platine sur le palladium (111). Journal de Physique IV Proceedings, 1996, 06 (C7), pp.C7-201-C7-205. 10.1051/jp4:1996726 . jpa-00254514

HAL Id: jpa-00254514

<https://hal.science/jpa-00254514>

Submitted on 1 Jan 1996

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.

Étude par photoémission de niveaux de cœur de la croissance du platine sur le palladium (111)

D. Radosavkic*,**, R. Belkhou**, J. Thiele*,**, N. Barrett*,** et C. Guillot*,**

* CEA/DRECAM/SRSIM, CE Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette, France

** LURE, Bâtiment 209d, Centre Universitaire Paris Sud, 91405 Orsay, France

Résumé : Nous présentons les premiers résultats de la croissance à température ambiante du Platine (< 4 Mono Couches MC) sur un substrat monocristallin de Palladium orienté (111). Cette étude a été réalisée en utilisant la photoémission des niveaux de cœur (PES) sous rayonnement Synchrotron au LURE, Orsay (France) et la spectroscopie Auger (AES). La cinétique de croissance en AES montre un écart au mode de croissance couche par couche. L'étude fine des niveaux de cœur du Pt 4f_{7/2}, c'est à dire leur décomposition en différentes contributions (site de volume, site de surface, déplacement chimique) montre qu'il y a interdiffusion dès les premiers stades de la croissance. La croissance se déroule en deux étapes. Jusqu'à la monocouche de Pt, il y a formation d'un alliage de surface réparti sur deux plans. Pour des dépôts supérieurs à deux monocouches, le système choisit de démixer. Il se forme alors deux plans purs Pt. Un recuit à 325°C de deux monocouches reforme un alliage de surface métastable.

1. INTRODUCTION

L'étude des films ultramincés (quelques monocouches) d'un métal A sur un substrat B monocristallin suscite un intérêt croissant. L'amélioration des techniques spectroscopiques (rayonnement Synchrotron, analyseur à haute résolution, monochromateur et ultravide) ont permis de mettre en évidence dans ces systèmes de basse dimensionnalité des propriétés électroniques spécifiques et des structures exotiques qui trouvent leur application dans différents domaines tels que la catalyse (amélioration de l'activité et/ou sélectivité catalytiques) ou le magnétisme (augmentation de la densité de stockage de l'information).

La structure de ces films dépend de plusieurs paramètres tels que la différence de taille atomique et de tension superficielle qui agissent en moteurs dans la structure et le comportement en température de ces films ultramincés. Dans certaines conditions de taux de couverture en A et de température, l'effet d'ordre donné par le diagramme de phase volumique entre en compétition ou en synergie avec l'effet de ségrégation (taille et tension superficielle) et aboutit à l'établissement d'un équilibre métastable se traduisant par la formation d'un alliage de surface. Ce phénomène a été mis en évidence dans le système Pt/Cu(111) [1,2] et étendu au système Co/Pt(111) [3].

Afin de mieux comprendre le rôle joué par ces différents effets et d'isoler celui de l'effet de taille nous avons choisi le système Platine-Palladium. Le désaccord de maille est inférieur à 0,8 % et l'effet de taille est négligeable, contrairement au système Pt/Cu ou Co/Pt. Seule la différence de tension superficielle importante dans ce système ($\gamma_{\text{Pt}(111)} = 2030 \text{ mJ/m}^2$ et $\gamma_{\text{Pd}(111)} = 1640 \text{ mJ/m}^2$ [4]) privilégie une forte ségrégation du Pd et doit piloter la structure de ces films. Le diagramme de phase volumique (Pt/Pd) présente une solution solide continue dans tout le domaine de concentration. Le Platine et le Palladium sont connus comme étant de bons catalyseurs. Les surfaces de Pt(111) et de Pd(111) ont été largement étudiées dans cette optique. Un grand nombre de molécules possédant une double liaison s'adsorbent facilement sur ces surfaces, la plus simple étant le monoxyde de carbone CO ; ceci a fait l'objet de diverses études tant théoriques [5] qu'expérimentales [6,7]. Ces études ont déterminé les sites d'adsorption (sites linéaires, pontés et triples) sur ces surfaces pures et monocristallines. Le catalyseur se présentant sous forme d'agrégats possédant de multiples facettes orientées (111) pour les métaux c.f.c., il est clair qu'une bonne compréhension de la ségrégation superficielle sur ces surfaces alliées monocristallines (111) représente un pas vers l'étude de ces agrégats. La ségrégation de surface a de nombreuses conséquences pratiques en particulier pour le système Pt-Pd sur l'activité et/ou la sélectivité catalytique. La présence de tel ou tel élément de façon préférentielle à la surface d'un agrégat allié Pt-Pd change fortement sa réactivité, l'augmentant de plusieurs ordres de grandeur par rapport aux métaux purs [8]. Nous avons donc caractérisé la croissance du Pt sur un substrat monocristallin (111) de Pd. Les dépôts de Pt ont été réalisés à température ambiante du substrat et étudiés en spectroscopie Auger (AES), et spectroscopie de

photoémission de niveaux de coeur (PES) sous rayonnement Synchrotron. L'influence d'un recuit de ces films ultraminces est aussi présenté.

2. EXPERIENCE

Une surface propre de Palladium (111) est obtenue par une série de cycles de bombardement ionique à l'Argon ($V=600$ eV, $I_{\text{ech.}}=10$ μA , $P_{\text{Ar}}=8.10^{-5}$ torr) et de recuit à 700°C dans une enceinte ultravide avec comme pression de base 1.10^{-10} torr. La propreté de la surface est vérifiée en AES, les polluants rencontrés étant le carbone et le soufre ; le premier est éliminé par une série de bombardements et recuits, le second par bombardement à chaud. La diffraction d'électrons lents (LEED) montre ensuite une (1×1) avec des taches fines et peu de fond continu. Le Platine est évaporé par chauffage d'un filament pur à 99,99%. La pression maximale lors des évaporations est de 3.10^{-9} torr. Chaque dépôt de Pt est caractérisé par AES et PES. Ces expériences ont été réalisées au LURE (Laboratoire pour l'Utilisation du Rayonnement Electromagnétique), anneau Super-Aco, Orsay, France. Le flux d'évaporation est surveillé par une balance à quartz, et nous donne un dépôt d'une monocouche en une demi-heure. Le niveau de coeur Pt 4f_{7/2} est situé à une énergie de liaison de 71.15 eV. Nous avons utilisé une énergie de photons de 150 eV et une polarisation p de la lumière afin d'augmenter la section efficace de photoémission et la sensibilité à la surface. La détection est faite à la normale de l'échantillon avec une résolution globale de 0.3 eV.

2.1. Spectroscopie Auger

Nous avons effectué plusieurs séries de dépôts de Pt à flux constant. La figure 1 montre l'évolution des intensités des transitions Auger du Pt NVV(64 eV) et du Pd MNN(330 eV) en fonction du temps d'évaporation et du taux de couverture. Le comportement théorique des intensités dans un mode de croissance couche par couche est représenté sur cette figure. Nous avons utilisé un libre parcours moyen inélastique de 8 Å pour le Pd MNN(330 eV) et de 5 Å pour le Pt NVV(64 eV) en accord avec les valeurs données dans la littérature [9]. Un écart à ce modèle apparaît. Cet écart traduit soit la formation d'îlots (croissance tridimensionnelle) soit une interdiffusion lors des dépôts [10,11]. L'interdiffusion semble en accord avec des observations en microscopie en émission de champ qui ont mis en évidence la formation d'agrégats bimétalliques bidimensionnels Pt-Pd à des températures inférieures à 250 K [12]. Pour confirmer cette interdiffusion nous devons confronter ces résultats à ceux obtenus en photoémission de niveaux de coeur. Par ailleurs le comportement en température de l'interface (figure 2) est illustré par un recuit de 3.5 MC de Pt/Pd(111). Pour des températures inférieures à 300°C l'interface n'évolue pas, les intensités n'étant pas affectées par le recuit. A partir de 320°C nous assistons à une dissolution rapide les premières minutes. Le rapport $I_{\text{Pt}}/I_{\text{Pd}}$ se stabilise et traduit l'établissement d'un équilibre local métastable. Une augmentation de température de 50°C (370°C) n'influence pas ce rapport. La dissolution totale survient au delà de 500°C .

figure 1 : Cinétique de croissance Auger. Intensité normalisée en fonction du temps d'évaporation et du taux de couverture

figure 2 : évolution du rapport $I_{\text{Pt}}/I_{\text{Pd}}$ en fonction du temps de recuit

2.2. Photoémission des niveaux de coeur et de la bande de valence

Avant de suivre l'évolution des Pt $4f_{7/2}$ au cours de la croissance, nous pouvons montrer le rôle de l'adsorption de monoxyde de carbone. Cette molécule se chimisorbe sur le Pt et le Pd. Les niveaux électroniques du CO, $5\sigma+1\pi$ et 4σ sont visibles dans la bande de valence et sont situés à 8.2 et 11.2 eV pour le Pd(111), à 9 et 11.9 eV pour le Pt(111). Ces valeurs sont en accord avec les études antérieures [6,7]. La figure 3 montre l'évolution du centre de gravité de ces niveaux lors de la croissance. De 0 à 1 MC de Pt, le CO s'adsorbe principalement sur le Pd. Pour ce taux de couverture les niveaux du CO sont ceux mesurés pour une surface Pd propre. De 1 à 2 MC de Pt déposées, le centre de gravité de ces niveaux se déplace au cours de la croissance du Pt, pour atteindre des positions dans la bande de valence correspondant à une surface pure Pt pour 2 MC déposées. Au delà de 2 MC l'effet de l'adsorption montre que tout le CO est lié au Pt. Pour l'analyse des niveaux Pt $4f_{7/2}$, l'échelle des énergies de liaison est calibrée par rapport au

figure 3 : évolution du centre de gravité des niveaux électroniques du CO en fonction du taux de couverture en Pt

figure 4 : Pt $4f_{7/2}$ décomposé en contributions de surface et de volume

niveau de Fermi pris pour chaque spectre. Tous les spectres sont normalisés au fond continu à une énergie cinétique constante pour s'affranchir de la décroissance du rayonnement Synchrotron. Ils sont ensuite décomposés en différentes contributions associées à un environnement chimique et géométrique précis de l'émetteur Pt. Le profil de raies utilisé est de type Doniach-Sunjc [13] avec fond continu de type Shirley [14]. Les paramètres pris en compte sont l'asymétrie $\alpha = 0.19$, la largeur de la lorentzienne $2\gamma = 0.5$ eV [15] et la résolution expérimentale $\Gamma = 0.3$ eV. Ceci nous donne dans le cas d'un dépôt de 8 MC de Pt, situation comparable en intensité à du Pt(111) propre, un ajustement représenté sur la figure 3. Nous obtenons deux environnements pour ce dépôt. Un pic associé aux atomes de volume pur (V), $E_l = 71.15 \pm 0.03$ eV et un second pic associé aux émetteurs de surface (S) ayant une énergie de liaison de 0.4 eV plus faible : $E_l = 70.75 \pm 0.03$ eV. Ceci est en accord avec ce qui a été mesuré [16,17] et calculé [18] sur du Pt(111) propre. Nous avons collecté une série de spectres Pt $4f_{7/2}$ lors de la croissance, jusqu'à 4 MC de Pt. Tous ces spectres ont subi les traitements décrits plus haut. La figure 5 montre l'évolution de l'énergie de liaison des deux pics en fonction du taux de couverture. Jusqu'à 1 MC de Pt déposée, les pics sont situés à $E_l = 70.5 \pm 0.03$ eV et 70.9 ± 0.03 eV. D'après la théorie des déplacements des niveaux de coeur [19], nous attribuons le premier pic aux atomes de surface (moindre coordination), et le second aux atomes de volume. Le déplacement en énergie de liaison par rapport au Pt propre est dû à un nombre important de voisins Pd (effet chimique). Ces émetteurs sont dans un environnement allié. Au delà de 2 MC, nous retrouvons une surface de Pt pur correspondant à une énergie de liaison de 70.75 eV. En ce qui concerne le pic le plus lié (émetteurs de volume) il correspond à un émetteur très riche en voisins Pt puisqu'il est situé à

une énergie de liaison de 71.15 eV identique à celle que l'on mesure pour un substrat de Pt pur : ces émetteurs sont situés en sous plan vu le taux de couverture et l'atténuation.

figure 5 : évolution des énergies de liaison des émetteurs Pt au cours de la croissance

figure 6 : influence du recuit sur les énergies de liaison de l'émetteur Pt

Entre 1 et 2 MC, les énergies de liaison mesurées évoluent entre ces deux situations, d'un environnement allié à 1 MC vers un enrichissement progressif en Pt et une interface abrupte au delà de 2 MC. Nous proposons donc ce mode de croissance :

* 0->1 MC : il se forme progressivement une bicouche allié. Les premiers atomes de Pt qui rencontrent la surface sont incorporés à celle-ci, l'atome de Pd, lui, se retrouve en adatome. Ce mécanisme concerne environ 50 % de la première monocouche, le reste du dépôt vient combler ce plan supplémentaire. A une monocouche nous avons deux plans allié contenant 1 MC équivalente.

* 1->2 MC : les atomes de Pt ont tendance à former une surface de Pt pur, l'intensité du pic de surface, à deux monocouches est comparable à celle mesurée sur un substrat de Pt pur. Les émetteurs Pt de volume s'enrichissent en voisin Pt, c'est à dire qu'ils forment à 2 MC un sous plan pur Pt, ce qui est cohérent avec le comportement des intensités. Nous assistons à une séparation de phase progressive (démixtion) entre une et deux MC.

* Au delà de 2 MC, l'intensité du plan de surface est toujours égale à celle d'un plan de Pt pur. L'intensité de volume rejoint plus lentement celle mesurée sur un Pt pur. On peut noter que pour 2 MC, l'énergie de liaison des émetteurs Pt de volume n'est pas affectée par la présence du substrat, 3 voisins Pd sur 12, en principe. Un recuit d'un dépôt de 2 MC à 325°C pendant 20 min. (figure 6) mène à une situation allié. Nous obtenons deux pics déplacés vers les faibles énergies de liaison, par rapport à celles mesurées sur un substrat de Pt pur : un pic associé à la surface allié S*, $E_l=70.5$ eV et un second au volume allié V*, $E_l=70.9$ eV. Ces deux énergies de liaison sont celles que l'on obtient lors de la croissance pour un taux de couverture inférieur à la monocouche, ce qui confirme bien l'interdiffusion dans les premiers stades de la croissance, et la formation de cette bicouche allié.

3. CONCLUSION

Nous avons utilisé la spectroscopie Auger, la photoémission des niveaux de coeur sous rayonnement Synchrotron pour étudier la croissance du Pt à température ambiante sur un substrat monocristallin de Pd(111). Les résultats montrent un mode de croissance en bicouche allié jusqu'à 1 MC déposée, au delà un phénomène original apparaît. Le système choisit de démixer progressivement entre 1 et 2 MC. Nous assistons à une séparation de phase qui n'est pas pilotée par le diagramme de phase volumique puisqu'il présente une solution solide continue. Le recuit de 2 MC à 325°C suffit à activer la ségrégation du Pd, et l'on retrouve une situation allié. Au delà de 2 MC, la croissance de Pt est pure. L'effet de température montre une dissolution totale au delà de 500°C, pour des températures comprises entre 325°C et 370°C un alliage de surface s'établit, issu d'un équilibre local.

Références

- [1] R. Belkhou et al., Surf. Sci. **297** (1993) 40.
- [2] N.T.Barrett et al., J. of Elect. Spec. and Rel. Phen. **68** (1994) 357-362.
- [3] J. Thiele, Thèse de Doctorat 1995 (Paris-Sud, Orsay).
- [4] F.R. de Boer et al., Cohesion and structure **1** (North-Holland, Amsterdam 1988).
- [5] S. Pick, J. Phys. Cond. Mat. **7** (1995) 7729.
- [6] Bjönehholm et al, Surf. Sci. in press.
- [7] W. K. Kuhn, Surf. Sci. Lett. **274** (1992) L611-L618.
- [8] N. Toshima et al., Chem. Lett. (1989) 1769-1772.
- [9] S.Xinyin et al, Phys. Rev. B **32** (1985) 2110.
- [10] J. Werckmann et al., Analysis v. **9**, n° 5 (1981) 213-219.
- [11] C. Argile et G. E. Rhead, Surf. Sci. Rep. **10** (1989) 277-356.
- [12] G. L. Kellogg et P. R. Schwoebel, Surf. Sci. **224** (1989) 489.
- [13] S. Doniach et M. Sunjic, J. Phys. C : Solid State Phys. **3** (1970) 285.
- [14] D. A. Shirley, Phys. Rev. B **5** (1972) 4709.
- [15] R. Belkhou et al., Appl. Surf. Sci. **65/66** (1993) 63-70.
- [16] P. Légaré et al., Surf. Sci. **198** (1988) 69.
- [17] J. Thiele et al., J. Phys. : Cond. Matt. **6** (1994) 5025-5038.
- [18] D. Spanjaard et al., Surf. Sci. Rep. **5** (1985) 1.
- [19] P. H. Citrin et al., Phys. Rev. B **27** (1983) 1425.