# De la nucléation aux interfaces : croissance de phases intermétalliques complexes sur substrats cristallins

Dominique Dubaux

▶ **To cite this version:**

Dominique Dubaux. De la nucléation aux interfaces : croissance de phases intermétalliques complexes sur substrats cristallins. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université de Lorraine, 2021. Français. NNT : 2021LORR0235 . tel-03666821

**HAL Id: tel-03666821**

**https://hal.univ-lorraine.fr/tel-03666821**

Submitted on 12 May 2022

**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.

AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

Université de Lorraine, Institut Jean Lamour
École Doctorale C2MP " Chimie - Mécanique - Matériaux- Physique "

# THÈSE

Pour l'obtention du titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LORRAINE

Spécialité : Science des matériaux

*Présentée par*

**Dominique DUBAUX née RENAULD**

# DE LA NUCLEATION AUX INTERFACES : CROISSANCE DE PHASES INTERMETALLIQUES COMPLEXES SUR SUBSTRATS CRISTALLINS

Thèse soutenue publiquement le 17 Décembre 2021 à Nancy devant le jury composé de :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Mme Valérie DEMANGE | Chargée de Recherche | Rapporteure | ISCR - Rennes |
| M. Frédéric CHERIOUX | Directeur de recherche | Rapporteur | FEMTO-ST - Besançon |
| Mme Amandine BELLEC | Chargée de recherche | Examinatrice | LMPQ - Paris |
| M. Stéphane ANDRIEU | Professeur d'Université | Examinateur | IJL - Nancy |
| M. Julian LEDIEU | Directeur de Recherche | Directeur de thèse | IJL - Nancy |
| Mme Muriel SICOT | Chargée de recherche | Co-Directrice de thèse | IJL - Nancy |
| Mme Hélène LANGEVIN | Directrice de Recherche Emérite | Invitée | IJCLab-IN2P3 - Orsay |
| M. Jean-Marie DUBOIS | Directeur de Recherche Emérite | Invité | IJL - Nancy |

*Institut Jean Lamour - UMR 7198 - Département CP2S - Équipe 203*
*Université de Lorraine - Pôle M4 : matière, matériaux, métallurgie, mécanique*

# ENTRE RECHERCHE FONDAMENTALE ET RECHERCHE APPLIQUEE...

*La recherche fondamentale est celle où la liberté du chercheur est la plus importante, dans la mesure où l'on ne prédit pas les choses. Les connaissances acquises grâce à ces travaux à caractère très théorique sont un héritage commun pour l'humanité. Ceci n'empêche pas de se préoccuper des applications, loin de là. Le progrès en dépend.*

Marie Curie

"Marie Curie et ses filles - Lettres" 2011 Ed.Pygmalion

*Le savant ne doit pas s'attarder à réaliser des fins pratiques. Il les obtiendra sans doute, mais il faut qu'il les obtienne par surcroît. Il ne doit jamais oublier que l'objet spécial qu'il étudie n'est qu'une partie de ce grand tout qui doit être l'unique ressort de son activité [...]. La science a eu de merveilleuses applications, mais la science qui n'aurait en vue que les applications ne serait plus la science, elle ne serait plus que de la cuisine.*

Henri Poincaré

"Les sciences et les humanités" 1911 Ed.Fayard

# Dédicace

A toi que j'aime et que j'ai retrouvé sans vie dans un fauteuil de notre salon, au soir du 16 octobre 2020, comme si tu te reposais paisiblement en attendant mon retour du laboratoire. Tes lèvres étaient décolorées, ton visage serein mais froid et blafard semblait prisonnier d'un rêve dont tu ne pouvais plus t'échapper.
Depuis cette date, ta voix et ton regard me manquent mais pour moi, selon les mots de Saint-Exupéry dans *Pilote de guerre*, tu es désormais paré de ton sourire le plus clair.
Durant notre vie commune, tu m'as soutenue et encouragée de façon constante dans toutes mes activités, y compris au cours de cette étrange année que je viens de passer avec toi par-delà l'espace et le temps.

A nos deux filles chéries, Adeline et Clotilde,

A toute notre famille,

A nos nombreux amis.

# Je dis merci

*Infiniment* à mon ami Jean-Marie Dubois, pour m'avoir accordé sa confiance et guidé mes pas jusqu'à l'équipe 203 de l'Institut Jean Lamour, grand laboratoire nancéien dont il fut le fondateur et le premier directeur, favorisant toute impulsion vers de nouvelles thématiques de travail. C'est un bonheur chaque matin renouvelé d'arriver dans "mon" laboratoire et d'avoir "ma" place dans "mon" équipe de recherche, faisant partie d'une institution prestigieuse. Jean-Marie m'a tracé la voie en me conduisant à la bonne adresse, vers un groupe efficace, dans un cadre agréable et épanouissant. Il m'a ainsi permis de réaliser mon rêve scientifique, portant mon projet au-delà de ce que j'imaginais.

*Inconditionnellement* à Thierry Belmonte, chef respecté d'une entreprise de production de la science, passionné et dynamique meneur d'hommes et de femmes de science mus par le plaisir de comprendre la variété kaléidoscopique du monde et par le désir d'apprendre et d'innover. Travailleur acharné et directeur actuel de cet établissement à la force de frappe mondiale, dédié à la Science des matériaux, leurs procédés et leur ingénierie, il m'en a ouvert les portes sans réserve et permis ainsi de tenter la merveilleuse aventure de la recherche en vue de mon travail de thèse fait de découvertes, de rigueur, de logique, de curiosité et d'esprit critique.

*Sincèrement* à mes maîtres disparus, en particulier à Joseph Bolfa et Jean Protas, cristallographes de renom et aussi à Jean Barriol, professeur de Mécanique quantique.
Aux membres de mon jury de thèse, et en premier lieu à Stéphane Andrieu pour m'avoir fait l'honneur de le présider. A Amandine Bellec pour avoir accepté d'examiner et d'évaluer mon travail. Mes sentiments d'immense gratitude vont à Valérie Demange et Frédéric Cherioux pour l'attention qu'ils ont portée à ce manuscrit, en tant que rapporteurs. Une mention spéciale à Hélène Langevin-Joliot qui m'a accordé l'insigne bonheur d'accepter mon invitation à siéger dans mon jury, en témoignage d'amitié et en souvenir des nos discussions dans sa demeure familiale d'Antony, où j'ai toujours pénétré avec le sentiment d'avoir décroché un rendez-vous avec l'Histoire.

*Profondément* à tous les membres permanents de l'équipe Métallurgie et Surfaces (203) qui m'a intégrée en son sein, y compris lors de mes séjours en immersion à l'IJL dès le mois de mars 2018, afin que je prenne la mesure du contexte qui m'attendait avant de passer aux choses sérieuses ! Ils ont partagé avec moi leurs compétences lors des trois campagnes expérimentales que j'ai suivies au laboratoire sur des équipements de qualité, en prélude à mon engagement en thèse. Ils m'ont permis de confirmer ma motivation et aidée avec beaucoup d'indulgence à lever mes doutes sur mes aptitudes de chercheur. Ils m'ont accordé une forte dose d'énergie et sont restés solidairement à mes côtés en toutes circonstances. J'exprime ma plus grande reconnaissance à notre responsable d'équipe Vincent Fournée au professionnalisme redoutable, fruit d'une expérience performante, pour m'avoir fait bénéficier de ses vues et conseils pertinents devant certaines moissons de résultats, y compris lors des mesures sur le tube DA$\nu$M de notre Institut. Merci Vincent pour l'intérêt et la patience avec lesquels tu as toujours répondu à mes questions ou ajusté les commentaires concernant mes recherches. Je me dois de mentionner Emilie Gaudry, infatigable et talentueuse spécialiste des simulations numériques en DFT, qui, par son fort engagement intellectuel et la richesse de nos échanges, m'a accordé régulièrement l'illustration de son autorité scientifique dans ce domaine. J'associe à cette reconnaissance les chercheurs du laboratoire que je croisais chaque jour, les responsables de centres de compétences en microscopie et en rayons X, les ingénieurs d'études et de recherche, les informaticiens, les techniciens qui m'ont toujours réservé un accueil chaleureux et ont aidé à l'avancement de mes travaux par leurs contributions significatives en appui matériel et méthodologique. Je veux citer en particulier Pascal Boulet pour les rayons X, Jaafar Ghanbaja, Stéphanie Bruyère, Sylvie Migot et Sandrine Mathieu pour la microscopie électronique. Je ne peux oublier l'aide efficace de Julien Zollinger qui m'a guidée dans les expériences d'hypertrempe sur roue et l'interprétation des images EBSD, ainsi que Sašo Šturm, Sorour Semsari Parapari et Matejka Podlogar de l'Institut Jožef Stefan de Ljubljana en Slovénie, pour leur expertise dans l'interprétations des images de microscopie électronique en transmission et la préparation des lames FIB.

*Chaleureusement* à Julian Ledieu, mon directeur de thèse, virtuose de la science des surfaces et des interfaces. Doté de talents remarquables, totalement investi dans son travail et pourvu d'une réelle vision scientifique, il m'a brillamment encadrée et permis d'acquérir ou de compléter rapidement les fondements théoriques et expérimentaux qui me manquaient en ce domaine. Il n'a jamais cessé de m'encourager avec exigence et bienveillance. Il a contribué à l'amélioration de la présentation de mes publications scientifiques internationales ainsi que de ce manuscrit, en les relisant aux divers stades de leur élaboration. Je lui rends un hommage extrêmement ému, à la fois pour ses hautes compétences scientifiques, pour son enthousiasme indéfectible, son optimisme communicatif et pour les qualités humaines de patience et de disponibilité qu'il a déployées envers moi comme envers tous ceux qui le côtoient. Il m'a soutenue en toutes circonstances. Nous avons eu souvent des discussions fructueuses et des questionnements judicieux autant que précis pour mettre en œuvre avec ténacité la bonne stratégie expérimentale

ou la meilleure tactique, élaborer un plan d'attaque ou le modifier selon les réactions qu'il entraîne, interroger avec le maximum d'acuité et de profondeur certaines données expérimentales, en se fondant toujours sur le respect absolu des faits.

*Cordialement* à Muriel Sicot, ma co-directrice de thèse, pour son écoute attentive et son extrême empathie dans ce long cheminement. Elle m'a entourée du réconfort de son amitié dans les moments les plus délicats de ces trois années. Elle n'a pas ménagé ses précieux commentaires durant les phases de rédaction de mes publications ou de réalisation des supports visuels de mes communications orales, depuis leur premier jet encore approximatif jusqu'à la présentation la plus proche possible de l'inaccessible perfection intellectuelle à destination des éditeurs de revues scientifiques ou du public dédié. Elle m'a ainsi guidée avec une intense exigence de résultats, bien au-delà de mes hésitations et de mes maladresses, me prodiguant des conseils, m'indiquant des ressources logicielles et des informations utiles, ouvrant des pistes fertiles, me conduisant par ses remarques à préciser l'interprétation des résultats de mes travaux afin de donner le meilleur de moi-même au bénéfice de la recherche scientifique.

*Spécialement* à Marie-Cécile de Weerd dont j'ai investi le bureau chaque jour pendant trois ans. Nous avons beaucoup échangé nos points de vue et partagé nos expériences. J'ai pu apprécier régulièrement ses compétences, son énergie, son sens de l'organisation et de l'anticipation, ses comptes rendus de manips - modèles de précision et de clarté-, sa pédagogie et sa vigilance tandis qu'elle m'associait à l'élaboration des échantillons sur lesquels je travaillais, m'accompagnait en métallographie à la salle de polissage, de microscopie optique, de rayons X ou de MEB pour les analyses. Je l'ai souvent sollicitée et elle s'est toujours rendue disponible.

*Officiellement* à Dominique Daloz, directeur de notre Ecole Doctorale de rattachement qui a encouragé et validé mon recrutement en thèse, et à Christine Sartori, dynamique et attentive responsable pédagogique de C2MP, serviable envers tous ses interlocuteurs au-delà du raisonnable. Tout comme à Yannick Fagot-Revurat et Anthony Dufour, membres de mon comité de suivi de thèse qui, par leurs recommandations, ont veillé avec beaucoup de tact à la progression de mon projet doctoral, s'assurant à chaque étape de nos rencontres annuelles que les développements de mon travail étaient cohérents et appropriés.

*Joyeusement* à tous mes condisciples doctorants et post-doctorants de l'équipe 203 rencontrés au cours de ces années de thèse : Joris, Kanika, Firas, Corentin et surtout Florian qui a produit pour moi des simulations d'images STM, jusqu'à la concordance quasi-esthétique avec les données expérimentales. Très spécialement à Thiago, toujours prêt à rendre service dans la bonne humeur, et à Catalina avec laquelle j'ai eu directement partie liée puisque nous sommes arrivées à l'IJL le même jour, à la même heure, dans l'équipe 203 pour démarrer nos thèses. Merci Catalina et Thiago pour votre amitié expansive et généreuse, pour votre affection qui m'est si

chère. Nous nous sommes reconnus avant de nous connaître. Nous avons compris et vérifié ensemble que le bien commun à tous ne pourra jamais être confondu avec la simple somme de nos intérêts particuliers. La recherche scientifique est un travail d'équipe, et elle ne prospère que par des échanges dans un milieu qui les favorise. Je ne peux oublier mes collègues d'autres équipes : Huyen, Martin, Léa, Philippe, Thibaud, Alexandre, Cécile, Hélène, Aurelia, Kathleen et l'irremplaçable Sébastien au grand cœur. Bien que nouvelle venue peu orthodoxe, introduite comme par effraction dans cette maison, j'ai eu avec eux tous une réelle complicité qui ne tenait compte ni de nos origines, ni de nos âges. Tous se revendiquent de cette génération décomplexée et parfois même anticonformiste qui a le mérite de ne pas s'embarrasser de préjugés. Nous avons partagé des repas à la salle-à-manger de l'Institut, des pique-niques dans le "Jardin des Lumières" près de notre salle de manip, puis dans nos bureaux ainsi que des pauses-café dans le couloir du troisième étage, un passage obligé, un lieu de rencontre général, une sorte d'agora. Mélange de science et d'insouciance, de fulgurance et de routine, d'exaltation et de doute... Nous étions des ascensionnistes, convaincus que la recherche débouche sur plus de questions qu'elle ne nous donne de réponses. Nous nous racontions nos difficultés et l'art mis à les vaincre, nos émotions autant que nos réussites ou nos plaisirs, nous enquérant des avancées de nos travaux respectifs ou quémandant un conseil. Nous avons passé ensemble de mémorables moments de débats, mais aussi vécu de sympathiques dîners d'anniversaire ou des soirées d'opéra place Stanislas, ainsi que des concerts symphoniques à la Salle Poirel.

*Courtoisement* aux personnes des services administratifs et de communication de l'Institut Jean Lamour : Amandine Reiter, Martine Tailleur, Séverine Rollet, Nicolas Pagel, Caroline Barjon et Jean-Pierre Messe. Votre amabilité est un vrai bonheur. J'adresse ici une attention particulière très amicale à Anne-Marie Airault qui a fait valoir ses droits à la retraite durant ma deuxième année de recherche ainsi qu'à Pierre Brunet, pour ses encouragements.

*Intensément* à tous mes amis qui n'ont cessé d'encourager mon ambitieux projet de thèse pendant ces dernières années, avec une mention spéciale pour mes confrères et consoeurs de l'Académie Lorraine des Sciences et prioritairement pour mon amie très chère, Colette Keller-Didier, qui m'a précédée à la présidence. Leur soutien sans mesure et leurs multiples témoignages d'attachement m'ont beaucoup touchée surtout dans les moments les plus difficiles où des secousses invisibles ébranlent certaines fondations. Je renouvelle toute ma gratitude à Michèle Poty qui m'a généreusement proposé de relire ce manuscrit.

*Tendrement* à mes parents qui m'ont inculqué, dès l'enfance, le goût de l'érudition et le sens de la vie. Ils m'ont transmis des valeurs d'engagement et de service, l'amour de la culture humaniste apportée par la lecture, la musique et surtout le théâtre, tout en favorisant mes choix scientifiques. Mon cher père disparu bien trop vite, beaucoup trop tôt et ma mère, si douce et si aimante, qui l'a rejoint en 2019. Ils auraient été heureux et fiers d'être présents aujourd'hui.

# Table des matières

**Introduction Générale** . . . . . 24

**CHAPITRE I. TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES ET CONDITIONS OPÉRATOIRES** . 33

I. Cristallogenèse . . . . . 34

II. Plateforme sous ultra-vide ASURE . . . . . 36

II.1. Expériences sous ultra-vide (UHV) . . . . . 36

II.2. Préparation des surfaces à analyser . . . . . 37

II.3. Dépôt métallique sur un échantillon par évaporateur à faisceau d'électrons . 38

III. Caractérisation des échantillons . . . . . 39

III.1. Diffraction d'électrons lents (LEED) . . . . . 39

III.2. Spectroscopie de photoémission induite par Rayons X (XPS) . . . . . 41

III.3. Microscopie à effet tunnel (STM) . . . . . 45

III.3.1. Modèle unidimensionnel de la barrière de potentiel rectangulaire . . 47

III.3.2. Modèle unidimensionnel avec une tension tunnel appliquée . . . . . 49

III.4. Diffraction des rayons X (XRD) . . . . . 54

III.4.1. Principe général . . . . . 54

III.4.2. La loi de Bragg . . . . . 55

III.5. Spectroscopie Auger (AES) . . . . . 58

IV. Méthodes numériques . . . . . 60

**CHAPITRE II. UN INTERMÉTALLIQUE MÉTASTABLE Al-Fe STABILISÉ PAR RELATION ÉPITAXIALE** . . . . . 63

I. Détails expérimentaux et numériques . . . . . 68

I.1. Préparation de l'échantillon Al(100) . . . . . 68

I.2. Calibration des dépôts de fer sur le substrat Ag(111) . . . . . 68

I.3. Analyse et caractérisation expérimentales lors du dépôt de fer sur l'échantillon Al(100) . . . . . 71

I.4. Simulations numériques . . . . . 72

II. Résultats . . . . . 72

II.1. Dépôt de fer à température inférieure à 593 K sur le substrat Al(100) . . . . . 72

II.2. Dépôt de fer à 593 K sur le substrat Al(100) . . . . . 73

III. Calculs *ab initio* . . . . . 80

III.1. Relaxations structurelles . . . . . 80

III.2. Densités partielles et totale des états électroniques de $Al_9Fe_2$ . . . . . 82
III.3. Modèle interfacial . . . . . 84
IV. Caractérisation de l'interface $Al_9Fe_2$/Al(100) par microscopie électronique en transmission (MET) . . . . . 84
IV.1. Préparation d'une lame mince par faisceau d'ions focalisés . . . . . 84
IV.2. Microscope électronique en transmission . . . . . 87
IV.3. Résultats . . . . . 89
V. Discussion et conclusion . . . . . 92

**CHAPITRE III. ESSAIS DE SYNTHÈSE DIRECTE DE $Al_9Fe_2$** . . . . . 101
I. Essai de synthèse de $Al_9Fe_2$ par fusion à arc . . . . . 102
I.1. Elaboration d'un massif Al-Fe par fusion à arc . . . . . 102
I.2. Préparation des échantillons Al-Fe par fusion à arc . . . . . 104
I.3. Analyse des échantillons par diffraction des rayons X . . . . . 105
I.4. Caractérisations au microscope électronique à balayage (MEB) . . . . . 106
I.4.1. BSE et EDS . . . . . 108
I.4.2. EBSD . . . . . 109
I.4.3. Spectroscopie Auger . . . . . 119
I.5. Caractérisations au microscope électronique en transmission . . . . . 121
I.5.1. Préparation de la lame FIB . . . . . 122
I.5.2. Composition chimique : cartographie EDXS couplée au MET . . . . 123
I.5.3. Diffraction des électrons au microscope électronique en transmission 124
II. Essai de synthèse de $Al_9Fe_2$ par hypertrempe sur roue . . . . . 126
II.1. Préparation des rubans Al-Fe par hypertrempe sur roue . . . . . 126
II.2. Analyse des échantillons . . . . . 127
II.2.1. Observation des rubans en surface en microscopie optique et en MEB 127
II.2.2. Observation de la section transversale d'un ruban au MEB . . . . . 129
II.2.3. Diffraction des rayons X . . . . . 130
III. Elaboration des échantillons Al-Fe-Si . . . . . 132
III.1. Analyse des échantillons obtenus par fusion à arc . . . . . 133
III.1.1. Diffraction des Rayons X . . . . . 133
III.1.2. Observations au MET . . . . . 134
III.2. Analyse des échantillons obtenus par hypertrempe sur roue . . . . . 143
III.2.1. Diffraction des Rayons X . . . . . 143
III.2.2. Observations au MET . . . . . 144
IV. Conclusion . . . . . 147

**CHAPITRE IV. DÉPÔT DE FER SUR $Al_9Co_2$(001) : DE LA FORMATION D'UNE PHASE HAUTE TEMPERATURE À LA SUBSTITUTION DU COBALT PAR LE FER** . . . . . 153
I. Détails expérimentaux et numériques . . . . . 155

I.1. Détails expérimentaux . . . 155
I.2. Détails numériques . . . 156
II. Résultats . . . 157
II.1. La surface $Al_9Co_2(001)$ . . . 157
II.2. Adsorption de fer sur la surface $Al_9Co_2(001)$ . . . 159
II.2.1. Influence du taux de couverture lors du dosage du fer à 593 K . . . 159
II.2.2. Calculs *ab initio* à propos de l'interface $Al_8Fe_5$ /$Al_9Co_2(001)$ . . . 166
II.2.3. Dépôt de fer à 873 K sur le substrat $Al_9Co_2(001)$ . . . 174
III. Discussion et conclusion . . . 176

**Conclusion générale et perspectives** . . . 193

**Production scientifique durant la thèse et Valorisation** . . . 197
Présentation de posters . . . 197
Communications scientifiques internationales orales . . . 197
Publications scientifiques en premier auteur . . . 198
Médiation scientifique . . . 198

# Table des figures

I.1 Schéma de principe du tirage Czochralski . . . . . 34
I.2 Monocristal d'aluminium obtenu par tirage Czochralski . . . . . 35
I.3 Cliché Laüe permettant d'établir l'orientation cristalline . . . . . 36
I.4 Photographie d'ensemble de la plateforme expérimentale sous ultra-vide *ASURE* à l'Institut Jean Lamour, Nancy. . . . . 37
I.5 Schéma de principe de la diffraction d'électrons lents . . . . . 40
I.6 Schéma de principe de l'émission photoélectrique. . . . . 42
I.7 Exemple de spectre XPS de l'échantillon Al(100) . . . . . 43
I.8 Environnement du microscope à effet tunnel . . . . . 46
I.9 Modélisation de la jonction tunnel . . . . . 48
I.10 Principe de l'effet tunnel. . . . . 49
I.11 Barrière tunnel trapézoïdale avec décalage des niveaux de Fermi . . . . . 50
I.12 Voisinage de l'apex de la pointe du microscope à effet tunnel . . . . . 53
I.13 Schéma de principe de diffraction des rayons X par un cristal . . . . . 56
I.14 Photographie du diffractomètre Bragg-Brentano . . . . . 57
I.15 Schéma de principe du diffractomètre Bragg-Brentano . . . . . 57
I.16 Principe de l'émission Auger . . . . . 59

II.1 Image en microscope électronique à balayage de la section transversale d'un échantillon de fonte après immersion à chaud dans un bain d'aluminium . . . . . 64
II.2 Diagramme binaire de phases Al-Fe limité à sa partie riche en aluminium . . . . . 65
II.3 Images de microscopie à effet tunnel (100 nm$\times$100 nm) acquises après différents dosages de fer sur le substrat Ag(111) . . . . . 70
II.4 Image de microscopie à effet tunnel (300 nm$\times$300 nm) acquise après dosage de fer sur le substrat Ag(111) pendant 30 s. . . . . 70
II.5 Clichés LEED obtenus lors du dosage de fer sur Al(100) à température ambiante . . . . . 73
II.6 Clichés de LEED obtenus lors du dosage de 2 MLE de Fe sur Al(100) à 593 K . . . . . 74
II.7 Clichés LEED obtenus lors du dosage de 2 MLE d'iridium sur Al(100) à 593 K . . . . . 74
II.8 Images STM de haute résolution obtenues après dosage de 2 MLE de fer sur le substrat Al(100) chauffé à 593 K . . . . . 76
II.9 Evolution de la concentration atomique d'aluminium mesurée en XPS en fonction de la couverture en MLE de fer. ($T_{sub} = 593$ K) . . . . . 77

II.10 Représentation de la structure cristalline de $Al_9Fe_2$ . . . 78
II.11 Décalage des énergies de liaison . . . 79
II.12 Relaxations structurelles calculées en fonction de la position atomique du fer dans le substrat Al(100) . . . 81
II.13 Densités d'états totale et partielles établies pour le volume du composé $Al_9Fe_2$ . . . 83
II.14 Vue de côté de l'interface Al(100) avec un plan corrugué de $Al_9Fe_2$(001) localisé en surface et en sous-sous surface . . . 84
II.15 Vue d'ensemble de l'échantillon massif poli . . . 85
II.16 Interactions ions gallium-échantillon lors de la préparation de la lame par FIB . . . 86
II.17 Etapes successives de la préparation d'une lame FIB à partir de l'échantillon poli . . . 87
II.18 Schéma de principe du microscope électronique en transmission . . . 88
II.19 Image HR-TEM de la croissance de la structure Fe/$Al_9Fe_2$ sur le substrat Al(100) . . . 90
II.20 Image SAED acquise sur une aire incluant la matrice Al et l'intermétallique $Al_9Fe_2$ . . . 91
II.21 Image BF-STEM filtrée résolue atomiquement de la région interfaciale $Al_9Fe_2$/Al . . . 92
II.22 Visualisation de l'alignement à l'interface entre les couches de type F et la surface Al(100) . . . 94

III.1 Four de fusion à arc . . . 103
III.2 Diverses morphologies observées en microscopie optique . . . 105
III.3 Diagramme de rayons X sur poudre pour les 3 échantillons (Al90, Al95, Al98) . . . 106
III.4 Ensemble d'interactions possibles entre le faisceau incident d'électrons et l'échantillon dans un microscope électronique à balayage . . . 107
III.5 Profil de composition atomique de l'aluminium . . . 109
III.6 Principe de la chambre du MEB en EBSD . . . 111
III.7 Cartographie d'orientation EBSD sur MEB ZEISS sur une étoile de l'échantillon. Les angles d'Euler sont représentés ici en fausses couleurs. . . . 112
III.8 Représentation d'un monocristal décagonal . . . 114
III.9 Cartographie et figures de pôles . . . 115
III.10 Structure $Al_{13}Fe_4$, orientations des différents grains et relations de maclage . . . 116
III.11 Cartographie EBSD (SCAN Tube Da$\nu$m) sur une étoile de l'échantillon . . . 120
III.12 Cartographie Auger sur SCAN . . . 120
III.13 Composition en fer et en aluminium . . . 122
III.14 Etapes de la préparation de la lame FIB . . . 123
III.15 Schématisation des axes de zone . . . 124
III.16 Indexation des clichés de diffraction . . . 125
III.17 Dispositif d'hypertempe sur roue et aspect des rubans . . . 126
III.18 Aspect (en optique et au MEB) des rubans obtenus par hypertrempe sur roue . . . 128
III.19 Spectre EDX (intensité, énergie) effectué sur un ruban . . . 129
III.20 Aspect de la section transversale d'un ruban . . . 130

III.21 Diagramme de diffraction des rayons X pour un ruban mat · · · · · 131
III.22 Diagrammes de diffraction des rayons X pour un ruban brillant · · · · · 132
III.23 Diagramme de diffraction des rayons X sur l'échantillon Al-Fe-Si obtenu par fusion à arc · · · · · 134
III.24 Cartographie X de l'échantillon · · · · · 135
III.25 Profil de composition en Al, Fe, Si de la zone observée au MET · · · · · 136
III.26 Cliché de diffraction d'électrons en axe de zone pour la phase obtenue · · · · · 137
III.27 Clichés de microdiffraction électronique · · · · · 138
III.28 Classes de Laüe · · · · · 139
III.29 Cliché de diffraction sans décalages entre les motifs suivant les miroirs m et m' · · · · · 140
III.30 Cliché de diffraction électronique sur le même grain en un autre axe de zone · · · · · 141
III.31 Image HAADF-STEM Colonnes d'atomes et FFT correspondante · · · · · 142
III.32 Image HAADF-STEM des colonnes d'atomes avec profil et variations de contraste · · · 143
III.33 Comparaison des diagrammes de diffraction des RX · · · · · 144
III.34 Images HAADF-STEM et BF-STEM de l'échantillon de ruban · · · · · 145
III.35 Image haute résolution BF-STEM · · · · · 146
III.36 Image HAADF-STEM et cartographie EDSX pour les éléments Al, Fe, Si · · · · · 147

IV.1 Caractérisation de la surface $Al_9Co_2(001)$ · · · · · 157
IV.2 Structure de volume de $Al_9Co_2$ · · · · · 159
IV.3 Cliché LEED et STM après dosage de 2 MLE de fer sur le substrat $Al_9Co_2(001)$ à 593 K · 160
IV.4 Images STM après dosage de fer à 593 K sur la surface $Al_9Co_2(001)$ · · · · · 163
IV.5 Dépôt de 7 MLE de fer sur $Al_9Co_2(001)$ à 593 K · · · · · 164
IV.6 Variation de la composition élémentaire pour un dépôt de 2 MLE de Fe à la surface de $Al_9Co_2(001)$ · · · · · 165
IV.7 Ratios des éléments Al, Co et Fe en fonction du taux de couverture en fer · · · · · 166
IV.8 Structure de volume de $Al_8Fe_5$ vue selon la direction [001 · · · · · 167
IV.9 Terminaisons des modèles cristallins 1, 2 et 3 de $Al_8Fe_5$ · · · · · 168
IV.10 Terminaisons des modèles cristallins 4, 5 et 6 de $Al_8Fe_5$ · · · · · 169
IV.11 Energies de surface comparées des modèles simulés de $Al_8Fe_5$ en fonction du potentiel chimique de Al. · · · · · 170
IV.12 Images STM simulées pour trois modèles de dépôt simple G*2*/$Al_9Co_2(001)$ · · · · · 172
IV.13 Images STM simulées pour les modèles testés avec quatre couches de types G*1* et G*2* · 173
IV.14 Cliché LEED et images STM après dosage de Fe sur $Al_9Co_2(001)$ à 873 K · · · · · 175
IV.15 Coïncidences de sites entre $Al_8Fe_5(100)$ et le substrat $Al_9Co_2(001)$ · · · · · 177
IV.16 Représentation des modèles de sphères · · · · · 179
IV.17 Images STM simulées pour les modèles testés (apparaissant en superposition, à l'angle inférieur gauche des différentes images), avec une couche de type G*1* · · · · · 181
IV.18 Images STM simulées pour tous les modèles testés avec une couche de type G*2* · · · · · 182

IV.19 Images STM simulées pour les modèles testés (apparaissant en superposition, à l'angle inférieur gauche des différentes images), avec 2 couches de types *G1* et *G2* · · · · · · · 183
IV.20 Images STM simulées pour les modèles testés (apparaissant en superposition, à l'angle inférieur gauche des différentes images), avec trois couches de types G*1* et G*2* · · · · · 184
IV.21 Mesures en AR-XPS · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · 185

# LISTE DES SIGLES ET ACRONYMES

| | |
|---|---|
| CMA | Complex Metallic Alloy |
| IUC | International Union of Crystallography |
| TM | Transition Metal |
| DFT | Density Functional Theory |
| XPS | X-Ray Photoemisssion Spectroscopy |
| AR-XPS | Angle-Resolved X-Ray Photoemisssion Spectroscopy |
| UPS | Ultra-violet Photoemisssion Spectroscopy |
| STM | Scanning Tunneling Microscopy |
| LEED | Low Energy Electron Diffraction |
| TEM | Transmission Electronic Microscopy |
| CVD | Chemical Vapor Deposition |
| HEIS | High Energy Ion Scattering |
| AES | Auger Emission Spectroscopy |
| MLE | MonoLayer Equivalent |
| HRTEM | High-Resolution Transmission Electron Microscopy |
| HAADF | High-Angle Annular Dark-Field |
| BF-STEM | Bright Field Scanning Transmission Electron Microscopy |
| XRD | X-ray Diffraction |
| SAED | Selectioned Area Electron Diffraction |
| EDXS | Energy Dispersive X-ray Spectroscopy |
| VASP | Vienna Ab-initio Simulation Package |
| GGA-PBE | Generalized Gradient Approximation - Perdew-Burke-Ernzerhof |
| PAW | Projector Augmented Wave |
| VESTA | Visualisation for Electronic and Structural Analysis |
| (L)DOS | (Local) Density Of States |
| FIB | Focused Ion Beam |

| | |
|---|---|
| SEM | Scanning Electronic Microscopy |
| ICDD-PDF | International Centre for Diffraction Data - Power Diffraction File |
| BSE | Back Scattered Electron |
| EBSD | Electron Back-Scattered Diffraction |
| FFT | Fast Fourier Transform |
| FWHM | Full Width at Half Maximum |
| RHEED | Reflection High-Energy Electron Diffraction |
| EELS | Electron Energy Loss Spectroscopy |
| ISRO | Icosahedral Short Range Order |
| ZOLZ | Zero Order Laüe Zone |
| FOLZ | First Order Laüe Zone |

# INTRODUCTION GÉNÉRALE

Le XXe siècle, en donnant naissance à quelques avancées technologiques novatrices comme la microscopie électronique, a favorisé l'essor de la recherche scientifique dans le domaine de la physique de l'état solide. Les dernières décennies ont vu émerger une science prédictive grâce à l'utilisation de modèles de plus en plus élaborés et de simulations numériques fondées sur des algorithmes adaptés. Ces performances ont permis de comprendre et de prévoir les propriétés microscopiques et macroscopiques de nombreux matériaux. L'étude des surfaces et interfaces s'est vraiment développée avec la mise au point et la maîtrise des technologies de l'ultra-vide autorisant des moyens instrumentaux de caractérisation et d'analyse de plus en plus précis. Parmi ceux-ci, citons les spectroscopies et diffractions électroniques qui ont, à proprement parler, révolutionné le domaine. L'invention du microscope à effet tunnel par Binnig et Röhrer en 1982 a ouvert la voie à un vaste champ d'investigations, en donnant accès aux phénomènes physiques qui gouvernent le comportement des surfaces et interfaces à l'échelle nanométrique. Parallèlement à ces avancées sur les aspects structuraux des surfaces, des progrès significatifs dans la compréhension des propriétés électroniques des systèmes étudiés ont été effectués. L'amélioration constante des résolutions en énergie et en angle des spectromètres de photoélectrons permet désormais d'étudier des détails très fins de la structure électronique des surfaces, tout comme leurs diverses propriétés.

Les propriétés physiques et chimiques d'un matériau dépendent étroitement de sa structure volumique, défauts compris. Même si depuis l'époque préhistorique, les hommes ont toujours cherché à fonctionnaliser les matériaux dont ils disposaient, le contrôle des états des surfaces est resté longtemps une pierre d'achoppement. Depuis le milieu du XIXe siècle, les propriétés spécifiques de surface des matériaux ont commencé à être caractérisées et sont aujourd'hui un champ d'investigation à part entière. La surface d'un matériau est en effet une frontière entre une phase dense et une phase diluée ou du vide, et représente le lieu d'interaction ou d'échanges de matière et d'énergie entre le matériau considéré et son environnement. A ce titre, la surface joue un rôle de premier plan dans un grand nombre de propriétés du matériau. Par ailleurs, la symétrie de translation existant dans le volume des matériaux cristallisés subit une rupture au voisinage de leur surface. Ceci peut modifier drastiquement la structure atomique et électronique locale en surface de ces matériaux par rapport au volume sous-jacent et partant, leurs propriétés intrinsèques. C'est à cette difficulté que faisait allusion le physicien

autrichien Wolfgang Pauli lorsqu'il prononçait la célèbre formule au sujet des cristaux : « *Dieu a créé le volume, le diable la surface* ». Fait bien connu, la course actuelle vers la réalisation de structures et composants de taille nanométrique confère aux surfaces une importance toujours plus cruciale. Une nanostructure comportant 1000 atomes a en effet de l'ordre de la moitié de ceux-ci localisés en surface… En permettant, au cours de la décade 1960-1970, l'étude des premières surfaces modèles par diffraction et spectroscopies électroniques, à la suite des travaux précurseurs de Davisson et Germer en 1927, une première révolution que constitue la maîtrise des technologies de l'ultra-vide a ouvert la voie aux développements modernes de la Physique des surfaces. L'invention du microscope électronique à transmission (TEM pour Transmission Electron Microscope, en anglais) d'abord puis du microscope à effet tunnel (STM pour Scanning Tunneling Microscope, en anglais) en 1982 représente une seconde révolution, qui a permis l'observation directe de la structure de la matière en résolution atomique. Les nombreux modes originaux d'acquisition développés depuis 1982 permettent aujourd'hui, bien au-delà de la seule et partielle information structurale, du contraste chimique et de la symétrie cristalline de la maille de surface, de caractériser complètement les positions atomiques dans la maille dans l'espace direct, les propriétés de la matière à l'échelle de l'infiniment petit. Nous pouvons affirmer que l'imagerie résolue atomiquement dans l'espace réel a ouvert la voie aux nanosciences.

Afin de répondre aux exigences toujours plus grandes, particulièrement en termes de performance, de coût et de durabilité, les industriels de nombreux secteurs (tels que la chimie, l'énergie, les transports, le nucléaire, la médecine,...) sont amenés à développer des alliages et des intermétalliques destinés à améliorer des fonctionnalités existantes ou, par innovation disruptive, à en offrir de nouvelles. L'élaboration de ces matériaux, la caractérisation de leurs propriétés à des échelles de plus en plus réduites, leur tenue sous des sollicitations diverses ou leur utilisation dans des conditions extrêmes, sont essentielles dans de nombreux domaines d'application. On soulignera ici le rôle de premier plan joué dans le développement industriel par les applications technologiques potentielles de ces nouveaux composés, suscitant leur attractivité pour un grand nombre de scientifiques à côté des communautés de cristallographes.

Parmi ces matériaux, le champ des Alliages Métalliques Complexes (ou CMA, sigle de Complex Metallic Alloys en anglais) est actuellement considéré comme l'objet d'intenses recherches. L'expression "Alliages Métalliques Complexes" désigne une famille particulière d'intermétalliques, le plus souvent binaires ou ternaires, constitués d'un métal majoritaire associé à d'autres métaux, métalloïdes ou terres rares. Contrairement aux alliages métalliques classiques, leur structure cristallographique diffère de celle des éléments constitutifs. Ils sont caractérisés par des mailles élémentaires de grande taille voire géantes (de quelques dizaines à quelques milliers d'atomes), ce qui leur confère des propriétés exceptionnelles et atypiques pour la matière condensée, propriétés liées tant à leur structure cristallographique qu'à leur ordre chimique et leur structure électronique. A l'acmé de la complexité, se trouvent les quasicristaux, dont la

structure ordonnée à longue distance mais non périodique - leur maille peut être considérée comme infinie - possède des symétries inexistantes en cristallographie classique où la symétrie de translation d'un réseau cristallin périodique à 3 dimensions n'est compatible qu'avec des axes de symétrie de rotation d'ordre n = 2, 3, 4 et 6. Dans le cas des quasicristaux, on rencontre notamment les symétries de rotation d'ordre 5 pour les formes icosaédriques et d'ordre 10 pour les formes décagonales, plus rarement les symétries d'ordre 8 et 12. En 1982, Dan Shechtman a le premier identifié un quasicristal présentant une symétrie de rotation d'ordre 5 dans un diagramme de diffraction électronique d'un alliage Al-Mn liquide rapidement solidifié sous forme de rubans, par hypertrempe sur roue [1]. L'annonce de cette découverte, d'une brutalité inouïe à l'époque, après qu'elle eût bousculé voire ébranlé les certitudes de la communauté scientifique spécialisée (International Union of Crystallography pour Union Internationale de Cristallographie), l'a finalement contrainte en 1992 à réviser la définition d'un cristal, incluant celle du quasicristal comme *"tout solide donnant lieu à un diagramme de diffraction essentiellement discret"* et à reconsidérer les structures complexes telles que les CMA vis-à-vis de leurs propriétés et leurs applications. Dan Shechtman a reçu le prix Nobel de chimie en 2011.
Notons que certains CMA ont des caractéristiques structurales similaires et des compositions proches de celles des quasicristaux parents (environnements atomiques locaux identiques sur une distance égale aux dimensions de la maille élémentaire et structures électroniques) : ce sont les phases approximantes, de complexité intermédiaire entre cristal et quasicristal, possédant de grandes mailles élémentaires de taille finie.

Ce sont les composés intermétalliques Al – TM (TM = métaux de transition comme Fe, Cu, Pd, Mn, Co, Ni, ...) riches en aluminium qui présentent aujourd'hui le meilleur potentiel pour les applications pratiques, notamment dans les revêtements de surfaces [2]. Ils ont fait l'objet d'études théoriques considérant que dans ces composés les électrons sont de type sp-d. Schématiquement, les états de conduction de ces composés pourraient être vus comme des états libres de type sp (principalement des états Al) diffusés par le fort potentiel des atomes TM. Un grand nombre de ces intermétalliques à base d'aluminium sont considérés comme des phases dites de Hume-Rothery. Pour ces phases, la stabilité structurale est assurée par l'interaction aux limites de la sphère de Fermi et la zone de Brillouin ainsi que par l'hybridation des orbitales sp–d. Les alliages de Hume-Rothery présentent une densité d'états électroniques (DOS, de l'anglais « Density Of States ») caractérisée par la présence d'un pseudo-gap (minimum local de la DOS) proche du niveau de Fermi $E_F$. Le pseudo-gap est également une caractéristique de la structure électronique des quasicristaux et des phases approximantes du type Al-TM, ce qui est à l'origine d'une partie des propriétés atypiques de ces composés. La stabilisation particulière de ces phases est ainsi interprétée par la réduction de l'énergie électronique [3, 4].

Outre leurs caractéristiques précédemment mentionnées, les applications réalisées jusqu'à présent ou envisagées, et dont la liste n'est pas exhaustive, englobent différentes caractéristiques

de qualités de surface, selon le type de propriété qu'ils exploitent [2] :

— Absorption infrarouge pour les dispositifs de chauffage, adhérence pour les fonctionnalités de surface, résistance à l'usure pour les pièces soumises aux frottements, isolation thermique,

— Renforcement mécanique par des précipités élaborés *in situ* ou ajout de particules de charge en métal ou polymères,

— Résistance des surfaces à la corrosion, à l'oxydation à chaud, activité et sélectivité des catalyseurs à moindre coût ou performances des supports de stockage d'hydrogène.

L'élaboration d'un alliage par réaction à l'état liquide fait partie des procédés de base de la métallurgie. Généralement, on assiste à la formation de phases thermodynamiquement stables avec des domaines du matériau caractérisés par une structure et par un arrangement atomique défini où les propriétés physiques et chimiques sont uniformes. Ces phases sont prévues par le diagramme d'équilibre entre phases : c'est le domaine de la métallurgie classique et des matériaux massifs. Les films minces font appel à une métallurgie qui doit tenir compte des dimensions réduites et des effets de surface et d'interface importants par rapport aux effets de volume.

L'objectif de cette thèse est de comprendre le mécanisme de formation et de stabilisation de certaines phases du système binaire Al-Fe comme alliage de surface, se référant à la séquence présente dans le diagramme d'équilibre entre phases.

Afin de mieux appréhender les mécanismes de croissance prenant en compte des données énergétiques relatives à la formation des phases, nous avons utilisé des simulations numériques, avec E. Gaudry et F. Brix de notre équipe de recherche, pour modéliser les structures et dans la mesure du possible les ajuster aux données expérimentales. Pour cela nous avons eu recours à un outil complémentaire de l'approche expérimentale, à savoir la méthode de calcul basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT en anglais) .

Les objectifs principaux de ce travail de thèse sont les suivants :

— Suivre à l'échelle du nanomètre la formation de phases intermétalliques complexes sur des substrats cristallins de complexité structurale variée,

— Caractériser la structure et les propriétés des intermétalliques formés sous forme de films minces ainsi que celles des interfaces avec les substrats,

— Déterminer les mécanismes de stabilisation de ces phases de surface.

Ce manuscrit est divisé en quatre chapitres donnant suite à l'introduction générale.

Dans le chapitre I, nous passerons en revue un ensemble de procédures expérimentales utilisées dans ce travail. Nous décrirons l'élaboration et le conditionnement des échantillons ainsi que les techniques d'analyse et de caractérisation qui ont été exploitées systématiquement

dans notre étude. Il s'agit de la spectroscopie de photoémission induite par les rayons X (XPS), la microscopie à effet tunnel (STM) et la diffraction d'électrons de basse énergie (LEED), mais aussi la spectrosopie Auger (AES). Le couplage de plusieurs techniques utilisées pour analyser un même échantillon permet de mieux comprendre les mécanismes de formation de phases, la composition chimique, la structure cristalline et les positions des atomes.

Les chapitres II, III et IV sont consacrés à la présentation des résultats expérimentaux et à leur interprétation, complétées dans chaque cas par une discussion et par une liste de références bibliographiques relatant les travaux déjà reportés dans la littérature ayant trait aux systèmes étudiés. Ainsi le second chapitre s'attache aux conditions de la formation d'une phase métastable Al-Fe par dépôt de fer sur un substrat d'aluminium Al(100). Dans le chapitre III, nous détaillerons les méthodes que nous avons mises en œuvre pour tenter de synthétiser le massif $Al_9Fe_2$, par refroidissement rapide, à partir de mélanges des éléments constitutifs, incluant ou non du silicium. Le quatrième chapitre est focalisé sur la compétition qui peut exister entre les deux éléments Co et Fe, avec la formation de différentes phases intermétalliques, selon les conditions utilisées, lorsque nous dosons du fer sur le substrat $Al_9Co_2$(001).

Une conclusion générale assortie de perspectives fera l'objet de la dernière partie du manuscrit à la fin duquel le lecteur trouvera une liste de productions scientifiques réalisées durant la préparation de cette thèse.

# Références bibliographiques relatives à l'Introduction Générale


[1] D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias, and J. Cahn. Metallic Phase With Long-Range Orientational Order and No Translational Symmetry. *Phys. Rev. Lett.*, 53 :1951, 1984.

[2] J.-M. Dubois. Properties - and Applications of Quasicrystals and Complex Metallic Alloys. *Chem. Soc. Rev.*, 41 :6760, 2012.

[3] G. Trambly de Laissardière, D. Nguyen-Manh, and D. Mayou. Electronic Structure of Complex Hume-Rothery Phases and Quasicrystals in Transition Metal Aluminides. *Prog. Mater. Sci.*, 50 :679, 2005.

[4] U. Mizutani, H. Sato, M. Inukai, Y. Nishino, and E. Zijlstra. Electrons per Atom Ratio Determination and Hume-Rothery Electron Concentration Rule for P-Based Polar Compounds Studied by FLAPW-Fourier Calculations. *Inorg. Chem.*, 54 :930, 2015.

# Chapitre I

# TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES ET CONDITIONS OPÉRATOIRES

Ce chapitre ne relate qu'une partie des techniques expérimentales de surface, celles qui ont été utilisées systématiquement tout au long de ce travail de thèse. Elles comprennent l'élaboration d'un cristal, le dépôt d'atomes sur différents substrats ainsi que plusieurs dispositifs à caractère complémentaire d'analyse et de caractérisation des nanostructures de surfaces nécessitant pour la plupart un environnement ultra-vide (UHV, sigle de "Ultra High Vacuum" en anglais). Tandis que nous avons eu recours aux deux approches expérimentale d'une part et numérique d'autre part, celle-ci qui est fondée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité sera décrite brièvement à propos des observations qu'elle nous a permis d'asseoir et celle-là sera complétée par la description d'autres techniques de préparation et d'analyse. Elles feront l'objet de développements spécifiques dans les chapitres suivants. Il s'agit principalement de la fusion à arc et de l'hypertrempe sur roue grâce auxquelles certains de nos échantillons ont été préparés. Nous décrirons les éléments de microscopie électronique, précieux outil d'imagerie, de caractérisation et d'analyse de nos matériaux, qui nous ont permis d'acquérir et d'exploiter les résultats de nos travaux de recherche.

L'élaboration et la caractérisation des surfaces et interfaces de composés intermétalliques constituent des domaines de recherche largement explorés depuis le début du XXe siècle en science de la matière condensée [1, 2]. Durant le dernier siècle, l'instrumentation s'est considérablement perfectionnée, permettant d'atteindre des résultats toujours plus sensibles et précis, en particulier dans l'étude des surfaces, ce qui a significativement contribué à approfondir notre connaissance de la matière jusqu'à la résolution atomique. Pour l'élaboration, nous citerons la maîtrise de l'ultra-vide et pour la caractérisation, les microscopies électroniques en champ proche qui, depuis quarante ans rappelons-le, ont magistralement ouvert la voie aux nanosciences.

# I. Cristallogenèse

**Croissance d'un monocristal par la technique de CZOCHRALSKI**

Les échantillons qui ont servi à nos études (sauf indication contraire) ont été élaborés par M.-C. de Weerd, Ingénieure d'études au sein de l'équipe Métallurgie et Surfaces sur le site de notre laboratoire et par P. Gille, Professeur à la Ludwig Maximilian Universität de Münich, Département des Sciences de la terre et de l'environnement, section cristallographie.

Citons par exemple la croissance d'un monocristal d'aluminium dans un four à induction. L'inducteur en cuivre est relié à un générateur haute fréquence. L'enceinte du four est en acier inoxydable à double paroi permettant une circulation d'eau de refroidissement. Un couvercle également à double paroi ferme l'enceinte. Trois hublots situés sur le couvercle permettent de suivre visuellement l'évolution de la croissance. L'enceinte est couplée à un système de pompage primaire (pompe à palettes) et de pompage secondaire (pompe turbomoléculaire) permettant d'atteindre un vide poussé (de l'ordre de $10^{-6}$ mbar) et dispose d'une entrée pour l'utilisation de gaz.

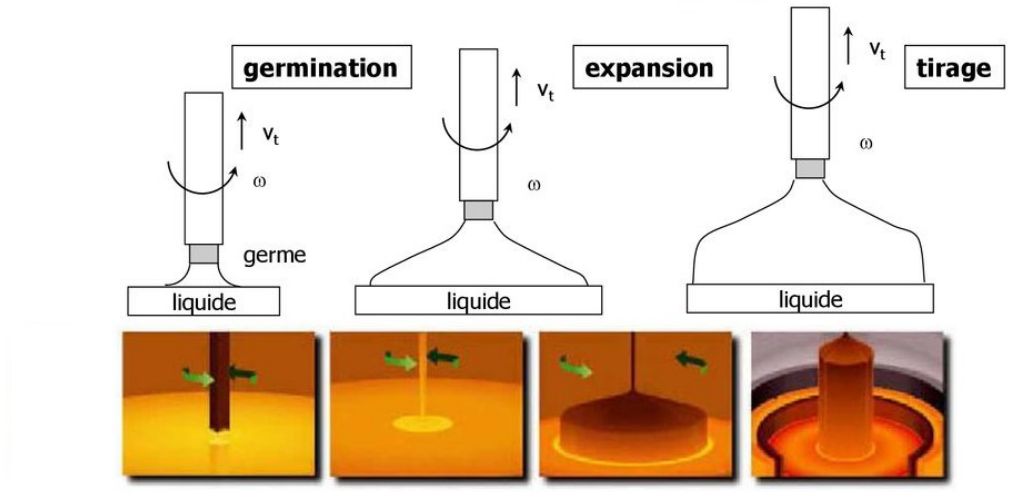



FIGURE *I.1:* Schéma de principe du tirage Czochralski avec vues de la surface du bain aux différentes étapes du processus. Source : B. Boulard et S. Coste Univ. Le Mans.

Ce dispositif met en œuvre la technique de Czochralski [3] (voir Figure I.1) de croissance cristalline sous balayage neutre d'argon à la pression atmosphérique, à partir d'un germe monocristallin d'aluminium affleurant le centre de la surface du bain d'aluminium fondu contenu dans un creuset en alumine chauffé par induction (étape de germination). Le germe placé à l'extrêmité inférieure d'une tige sert à amorcer la solidification du métal liquide (étape d'expansion). Le cristal est extrait en tirant lentement vers le haut (étape de tirage). La vitesse de tirage $v_t$ est choisie à 3 mm/h afin d'obtenir une allure de croissance correcte. La vitesse de rotation du dispositif $\omega$, fixée à 30 tr/min, permet de contrôler l'interface de croissance par

apport de matière et transfert de chaleur vers une zone plus froide. La masse du cristal en croissance est mesurée en continu par une balance de précision sur laquelle la tige est fixée, ce qui permet un suivi minutieux du diamètre et de la vitesse de cristallisation.

A la fin du processus, une rampe croissante de température est appliquée de façon à diminuer progressivement le diamètre du cristal qui se décroche du dispositif. Séparé du bain, il se refroidit lentement jusqu'à la température ambiante. On obtient un monocristal de qualité dont le diamètre est typiquement d'environ 1 cm et la longueur de plusieurs centimètres. Un tel cristal est représenté sur la Figure I.2.

FIGURE *I.2:* Image d'un monocristal d'aluminium obtenu par tirage Czochralski. En rouge la partie dans laquelle ont été taillés les échantillons à étudier.

Pour la réalisation ultérieure des études des surfaces, des échantillons orientés perpendiculairement aux directions [100] et [111] ont été prélevés dans le lingot, présentant respectivement les surfaces (100) et (111). Cette découpe est pratiquée avec une scie à fil diamanté. La méthode de diffraction de Laüe en retour ("back reflection Laüe X-ray diffraction" en anglais) a été utilisée pour obtenir les orientations désirées dont dépendent étroitement la structure de surface et les propriétés des matériaux cristallisés. (Voir Figure I.3). Les échantillons de surface 1 $cm^2$ environ et d'épaisseur 2 mm ont ensuite été polis mécaniquement à l'aide d'une plateforme rotative avec des disques de moins en moins abrasifs (SiC) sous courant d'eau. La phase de polissage est achevée à la pâte diamantée (taille de grain 0.25 $\mu$m) permettant d'atteindre un poli-miroir. L'échantillon est enfin placé dans un bain d'acétone et de méthanol dans une cuve à ultrasons pendant quelques minutes, puis il est rincé à l'eau.

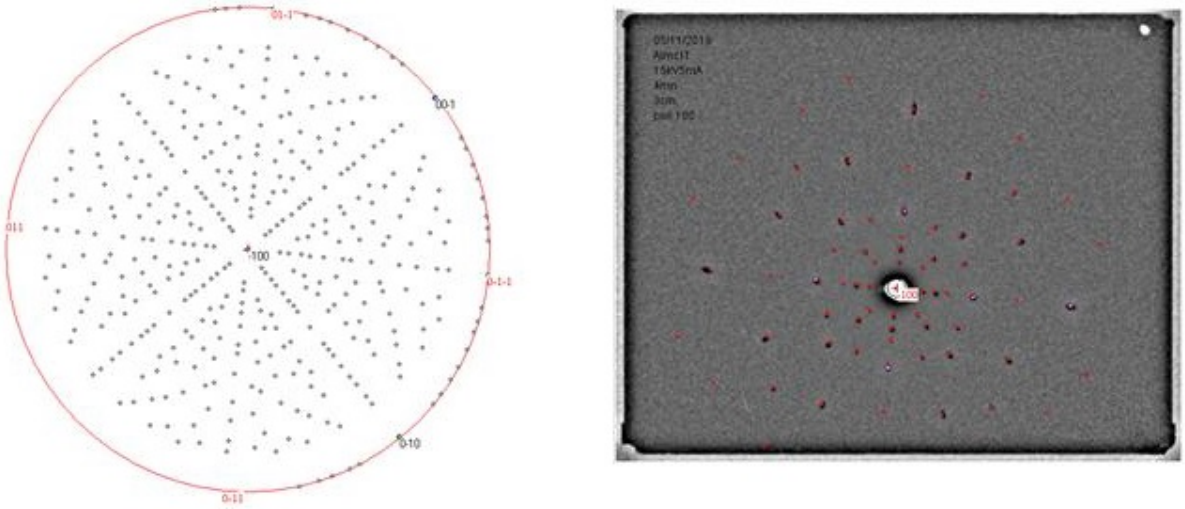


FIGURE *I.3:* Cliché Laüe permettant de vérifier l'orientation cristalline de l'échantillon et d'indexer les taches grâce au logiciel Orient Express. A gauche : représentation stéréographique, A droite : cliché de diffraction.

# II. Plateforme sous ultra-vide ASURE

## II.1. Expériences sous ultra-vide (UHV)

Les expériences ont été réalisées principalement sur la plateforme à ultra-vide ASURE ("Alliage SUrface et REactivité, (voir Figure I.4). Cette plateforme, dont la structure est composée de pièces en acier inoxydable, dispose de trois enceintes ou chambres principales de préparation et d'analyse de surfaces. Dans ces chambres règne une pression de base de $10^{-10}$ à $10^{-11}$ mbar, suffisamment faible pour limiter la contamination des surfaces par les gaz résiduels pendant la durée des expériences. La chambre de préparation comporte un sas d'introduction des échantillons, un canon à bombardement ionique, un dispositif de diffraction d'électrons de basse énergie, un four avec chauffage résistif et deux sources d'évaporation de fer et d'iridium métalliques. Une première chambre d'analyse est équipée d'un microscope à effet tunnel à température variable opérant dans notre cas à température ambiante. Une deuxième chambre possède un spectroscope à photoémission induite soit par des rayons ultraviolets (UPS pour Ultra-violet Photoemission Spectroscopy) soit par des rayons X (XPS pour X-ray Photoemission Spectroscopy), émis par une source non monochromatisée (anode double de Mg $K_\alpha$ à 1253.6 eV et Al $K_\alpha$ à 1486.6 eV). Les différentes chambres sont séparées les unes aux autres par des vannes d'isolation. Des cannes de transfert sont utilisées pour déplacer les échantillons sous ultra-vide. Les échantillons disponibles sont stockés dans un carrousel. Le pompage UHV est assuré par divers types de pompes qui permettent d'atteindre des pressions de plus en plus faibles : pompes à palettes pour le vide primaire ($10^{-3}$ à $10^{-2}$ mbar), turbomoléculaires extractrices comme les pompes à palettes, pour

le vide secondaire, ioniques pour des vides plus poussés encore (sauf pour les gaz rares), et à sublimation de titane (Ti) dont les fils sont suffisamment chauffés pour évaporer leurs atomes Ti sur les parois de l'enceinte de manière à ce qu'ils piègent pratiquement tout contaminant éventuel (à l'exception des gaz rares et du méthane qui ne se combinent pas au titane). Des jauges Pirani de mesure du vide affichent la valeur de la pression entre les pompes turbomoléculaires et les pompes à palettes.
Il peut arriver que des contaminants de l'enceinte sous ultra-vide ne puissent être complètement pompés comme indiqué ci-dessus. Pour désorber ces espèces (eau ou autres molécules réactives indésirables), il faut avoir recours à l'étuvage qui consiste à augmenter la température du dispositif jusqu'à 150°C pendant 24 h. Les pompes ioniques sont alors éteintes. L'étuvage est suivi d'un dégazage de tous les éléments du système qui auront été remis sous pression atmosphérique au cours de ce processus.

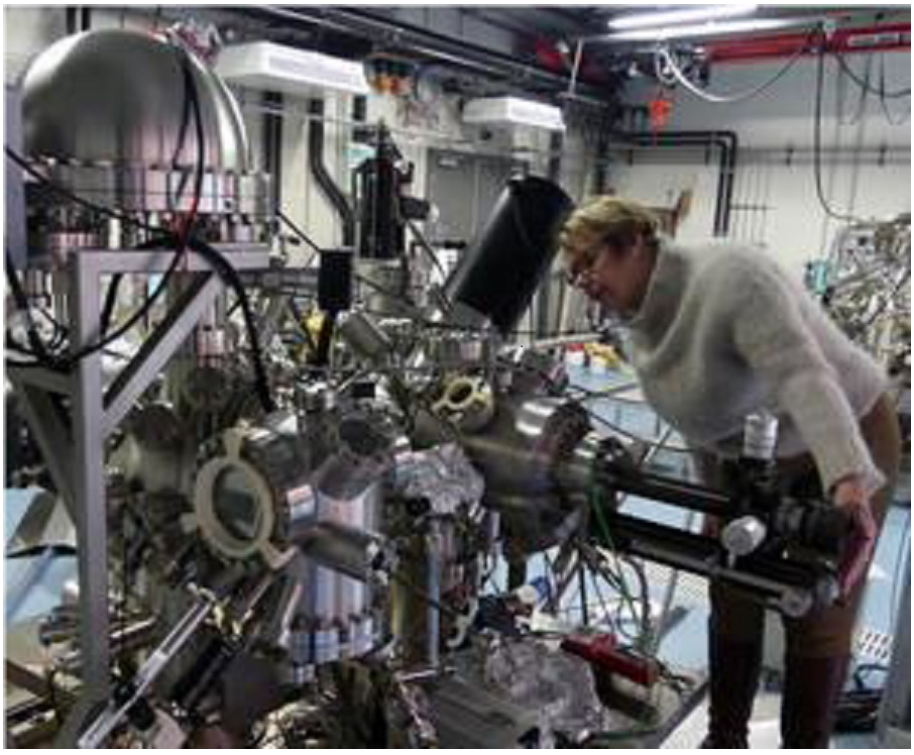


FIGURE *I.4:* Photographie d'ensemble de la plateforme expérimentale sous ultra-vide *ASURE* à l'Institut Jean Lamour, Nancy.

## II.2. Préparation des surfaces à analyser

Les échantillons polis sont montés sur des plaques de tantale (Ta) et fixés par des fils de tantale, puis insérés dans la chambre UHV où la pression est approximativement $3.10^{-11}$ mbar. La préparation des surfaces à étudier est alors complétée par des cycles répétés de bombardement-recuit. De l'argon gazeux, introduit dans l'enceinte sous une pression de $6.7.10^{-6}$ mbar, est ionisé sur le principe de la cathode froide. Le gaz est ionisé par application

d'une tension entre anode et cathode dans la cellule le contenant. Les particules créées ont une trajectoire hélicoïdale engendrée par application d'un champ magnétique, ce qui augmente la longueur de leur parcours dans la chambre d'ionisation et partant, la probabilité des événements d'ionisation. Les échantillons étudiés sont bombardés pour décapage superficiel par le faisceau d'ions $Ar^+$. Ces ions produits et accélérés *in situ*, leur énergie étant comprise entre 1.5 kV et 2 kV, générent un courant de quelques dizaines de $\mu$A pendant des durées variant de 15 à 90 minutes sous une pression maximale de $6.7.10^{-6}$ mbar. Ce décapage est suivi d'un recuit par effet Joule durant 15 mn à 1h à des températures variables (de 700 K jusqu'à 1000 K pour certaines de nos études), optimisées selon les spécificités de l'échantillon. Cette procédure permet d'obtenir des surfaces propres, ordonnées, peu corruguées, exemptes de toute contamination (O, C, S...), c'est-à-dire présentant une qualité cristalline susceptible d'être contrôlée par des techniques de spectroscopie et de diffraction d'électrons qui seront décrites un peu plus loin dans ce chapitre. Notons que ce même traitement de bombardement-recuit est appliqué à toutes nos surfaces, soit pour les débarrasser de tous contaminants qui s'y seraient adsorbés, soit pour retrouver une surface nue suite à un dépôt préalable.

## II.3. Dépôt métallique sur un échantillon par évaporateur à faisceau d'électrons

Le mini-évaporateur thermique e-flux (de type Tectra) utilisé sous UHV est un four à bombardement électronique pour de petites et moyennes quantités de presque tous les matériaux. Ceux-ci peuvent ainsi être chauffés rapidement à la température d'évaporation où leur pression de vapeur saturante est suffisante, dans la plage de température allant de 400 à 3100 K (limites étain et tungstène), selon l'indication du constructeur. Lorsque la surface de l'échantillon est préparée, nous pouvons y déposer un adsorbat tel qu'un métal, par exemple du fer. Cette technique consiste à évaporer un matériau pur choisi et condenser sa phase gazeuse sur la surface du substrat. L'évaporation est possible soit directement à partir de l'évaporant sous forme de tige métallique (diamètre 2 à 6 mm, longueur 5 cm), soit hors d'un creuset. Un moniteur de flux intégré (en option) permet un contrôle maximal des dépôts. La quantité de matière de métal évaporé par unité de surface de la cible se mesure par un flux mais ce dernier se traduit en taux d'adsorption sur le substrat, exprimé en monocouches par seconde (en anglais Monolayer/s noté $ML.s^{-1}$). Une calibration du flux est nécessaire pour contrôler cette quantité déposée, soit le taux de couverture correspondant en ML. Le refroidissement par eau permet de limiter de manière hautement efficace le dégazage pendant le fonctionnement, la pression restant inférieure à $7.0.10^{-10}$ mbar. Les principales applications de ce dispositif concernent les sciences de surface, les couches minces et le dopage.

# III. Caractérisation des échantillons

Suite à la préparation et au conditionnement des échantillons à étudier, différentes méthodes de caractérisation ont été utilisées afin de déterminer l'existence d'un ou plusieurs composés intermétalliques, ainsi que leur composition chimique, leur microstructure, leur structure atomique... Pour cela nous avons eu recours de façon systématique à trois techniques : LEED, XPS et STM. Dans ce travail, nous avons également fait appel à la microscopie optique, la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à la spectroscopie à dispersion d'énergie (EDXS pour Electron Dispersion Spectroscopy) et à la diffraction d'électrons rétrodiffusés (EBSD pour Electron Back-Scattered Diffraction).
Les paragraphes qui suivent présentent les trois premières techniques indiquées, les autres étant développées dans les chapitres suivants, à l'emplacement où elles ont été plus spécifiquement mises en application.

## III.1. Diffraction d'électrons lents (LEED)

Cette technique est liée directement aux travaux pionniers que Davisson et Germer ont effectués en 1927 pour vérifier le caractère ondulatoire des électrons prévu par la théorie de de Broglie trois ans plus tôt. Il s'agit d'un puissant moyen d'accéder, dans l'espace réciproque, aux propriétés cristallographiques des couches les plus superficielles d'un échantillon cristallin en termes de structure (dimension des mailles unitaires du substrat et de l'éventuel adsorbat, en particulier), ainsi que d'orientation des domaines cristallins et de qualité de ces surfaces (défauts, reconstruction, facettes,...).

La diffraction d'électrons lents, effectuée sous ultra-vide, permet d'étudier la périodicité et la symétrie de l'extrême surface d'un matériau dont le réseau cristallin diffracte un faisceau incident d'électrons homocinétiques de faible énergie (gamme généralement utilisée de 10 à 500 eV mais variable d'un système à l'autre). Nous avons choisi la gamme allant de 10 à 200 eV dans le cas particulier des alliages métalliques complexes. Ce faisceau incident est focalisé sur l'échantillon. Aux énergies utilisées, le libre parcours moyen des électrons est faible (de 5 à 10 Å), et par conséquent seuls les tout premiers plans atomiques diffractent, ce qui fait du LEED une technique privilégiée pour l'étude des surfaces. On observe des variations de l'intensité des taches de diffraction avec l'énergie du faisceau incident en raison des interférences constructives ou destructives qui peuvent apparaître dans une direction donnée à une énergie donnée. L'étude de l'intensité des taches de diffraction en fonction de l'énergie du faisceau incident permet de remonter à la structure tridimensionnelle de l'échantillon sur quelques plans atomiques sous la surface. Nous nous reporterons à la Figure I.5.

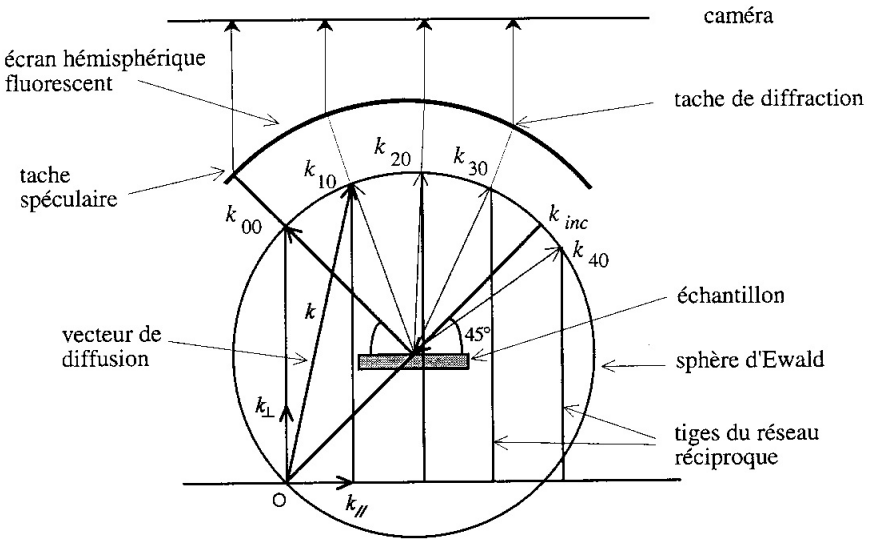



FIGURE *I.5:* Schéma de principe de la diffraction d'électrons lents. Source : CEA Univ. Paris-Saclay.

Un faisceau homocinétique d'électrons émis par une cathode est focalisé en incidence normale sur la surface de l'échantillon. Il sonde uniquement les toutes premières couches atomiques de la surface étudiée. Etant donné que la longueur d'onde associée à ces électrons est du même ordre de grandeur que les distances interatomiques, ils diffractent si un arrangement atomique ou moléculaire périodique est présent en extrême surface. On utilise un LEED-Auger à quatre grilles, où la première et la quatrième grilles sont à la masse pour éviter tout champ parasite, alors qu'entre la deuxième et la troisième grilles est appliqué un potentiel retardateur empêchant les électrons diffusés inélastiquement d'atteindre l'écran. Cet écran hémisphérique fluorescent, placé juste derrière les grilles et soumis à un potentiel de quelques kV (typiquement 5 kV), accélère les électrons qui sont rétrodiffusés élastiquement par l'échantillon et filtrés par les grilles. Seuls les électrons émergents sont détectés. Un phénomène d'interférences apparaît entre les ondes rétrodiffusées par les atomes du réseau cristallin de la cible. Le cliché de diffraction obtenu est formé de taches correspondant aux intersections avec la sphère d'Ewald des tiges de diffraction sur les nœuds du réseau réciproque des atomes situés dans la couche d'adsorption ou en surface. Une caméra CCD permet de le visualiser. Ces spots lumineux, plus ou moins intenses selon l'énergie du faisceau incident, apparaissent sur ce cliché uniquement lorsque les conditions d'interférences de Bragg sont satisfaites conformément à l'équation :

$$2d_{hkl}sin\theta = n\lambda \tag{I.1}$$

où $d_{hkl}$ est la distance réticulaire, $\theta$ l'angle de Bragg, $n$ un entier naturel et $\lambda$ la longueur d'onde de de Broglie associée à l'électron diffracté, telle que :

$$\lambda = \frac{h}{mv} \tag{I.2}$$

expression dans laquelle h est la constante de Planck, m et v sont respectivement la masse de l'électron et sa vitesse. Si l'on désigne par E l'énergie cinétique de l'électron, on a :

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2mE}} \tag{I.3}$$

L'interprétation géométrique des diagrammes obtenus porte sur le suivi de l'évolution d'une surface selon les modifications structurales superficielles qu'elle subit. Ils donnent accès aux paramètres de maille de surface (après calibration sur des surfaces de géométrie connue) et aux informations concernant les symétries de la surface analysée.
Nous utilisons cette technique pour remonter au mécanisme du dépôt d'un adsorbat sur un substrat comme la formation de films minces épitaxiés et déterminer une relation d'orientation entre les deux. Nous réalisons également une image LEED pour vérifier la netteté ou la perfection cristalline d'une surface solide. Pour autant, l'obtention d'un diagramme LEED ne montrant que les spots prévus pour une surface nue est une condition nécessaire mais non suffisante pour garantir la propreté de cette surface. En effet, il est rare mais possible que des impuretés de surface soient désordonnées et par conséquent que le diagramme obtenu soit identique à celui que l'on obtiendrait pour la surface nue, à la différence près, que le fond continu y est plus important. Afin de lever le doute, nous utilisons toujours cette technique en conjonction avec d'autres, comme celles qui sont décrites ci-après.

## III.2. Spectroscopie de photoémission induite par Rayons X (XPS)

L'analyse de la surface par spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) consiste à irradier un échantillon par des rayons X monoénergétiques (si la source est monochromatisée) et à mesurer l'énergie des électrons détectés.

La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X a été développée dans les années 1960 par Siegbahn et ses collaborateurs à l'Université d'Uppsala en Suède. Sa dénomination originelle était Spectroscopie Electronique pour l'Analyse Chimique (ESCA, acronyme de Electron Spectroscopy for Chemical Analysis en anglais). Cette technique permet en particulier d'accéder à la composition chimique qualitative (nature des éléments) et quantitative (proportions relatives des éléments) de la surface d'un composé pour les éléments de numéro atomique $Z \geq 3$ (H et He ont de très faibles sections efficaces de photoionisation). Nous disposons d'une source de rayons X à double anode (aluminium et magnésium) délivrant des énergies correspondant respectivement aux raies $K_\alpha$ de Al (1486.6 eV) et $K_\alpha$ de Mg (1253.6 eV), soit la transition 2p - 1s. Mg $K_\alpha$ dispose d'une résolution de 0.65 eV, comparée à 0.85 eV pour Al $K_\alpha$. Cette résolution dépend aussi de l'ouverture de l'analyseur, de l'énergie de passage et du rayon hémisphérique. C'est la transition $K_\alpha$ de Mg (1253.6 eV) que nous avons utilisée, évitant ainsi les recouvrements des raies de photoémission et des raies Auger dans les spectres enregistrés.

Lorsqu'un faisceau incident de photons d'énergie caractéristique h$\nu$ suffisante frappe la surface d'un matériau, cette énergie peut être transmise aux atomes de surface. Un électron lié à un atome de cœur peut absorber cette énergie incidente et passer de l'état fondamental à un état excité. L'énergie de l'électron émis étant caractéristique de son niveau de départ et de l'environnement de l'atome auquel il appartient, on a alors accès à la nature chimique de l'élément présent en surface du matériau irradié et à son environnement. (Voir Figure I.6).

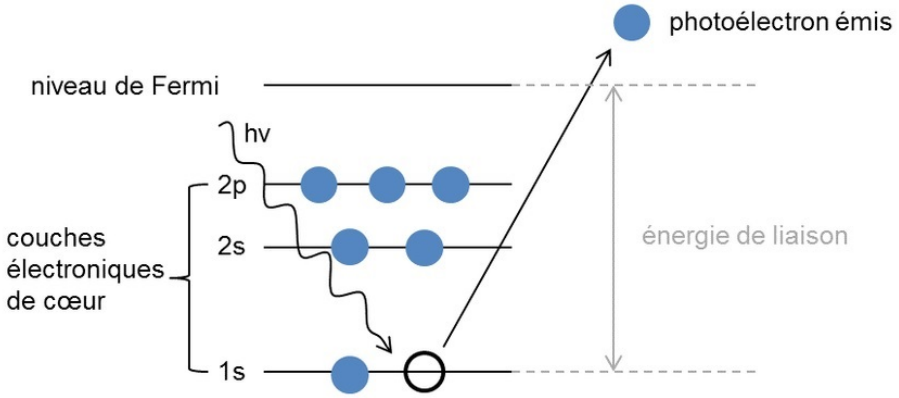



FIGURE *I.6:* Schéma de principe de l'émission photoélectrique.

Si l'énergie du photon est moindre, on ionisera uniquement les niveaux de la bande de valence et on sera dans le domaine de l'ultra-violet. Il s'agit de l'effet photoélectrique découvert par Hertz en 1887 et analysé par Einstein en 1905. Si l'énergie du photon X est suffisamment grande, il se produit d'abord une ionisation puis une diffusion du photoélectron jusqu'à la surface, et l'excédent d'énergie du photon est emportée par cet électron sous forme d'énergie cinétique $E_c$ mesurable par un analyseur approprié. Appliquant le principe de conservation de l'énergie :

$$E_c = h\nu - E_l - W_s \tag{I.4}$$

où $E_l$ et $W_s$ représentent respectivement l'énergie de liaison caractéristique du niveau initial considéré dans l'atome et le travail de sortie de l'électron du matériau considéré. Cette technique renseigne sur la nature des éléments constituant le matériau, leur environnement physico-chimique et éventuellement leur état d'oxydation. Le spectre XPS, dont un exemple caractéristique est représenté à la Figure I.7, enregistré grâce à un détecteur, représente les variations du nombre d'électrons émis par l'échantillon en fonction de leur énergie de liaison (origine des énergies prise au niveau de Fermi). L'identification des différents pics du spectre XPS enregistré est possible grâce à des tables dans lesquelles les énergies particulières de ces pics sont référencées selon les états électroniques mis en jeu. On accède à la signature spectroscopique des différents éléments constituant le matériau étudié. L'aire de la surface située sous ces pics est directement liée au nombre d'atomes d'un type donné présent au niveau de la surface sondée. Il est donc possible de déterminer la concentration de chaque élément constitutif de l'échantillon analysé.

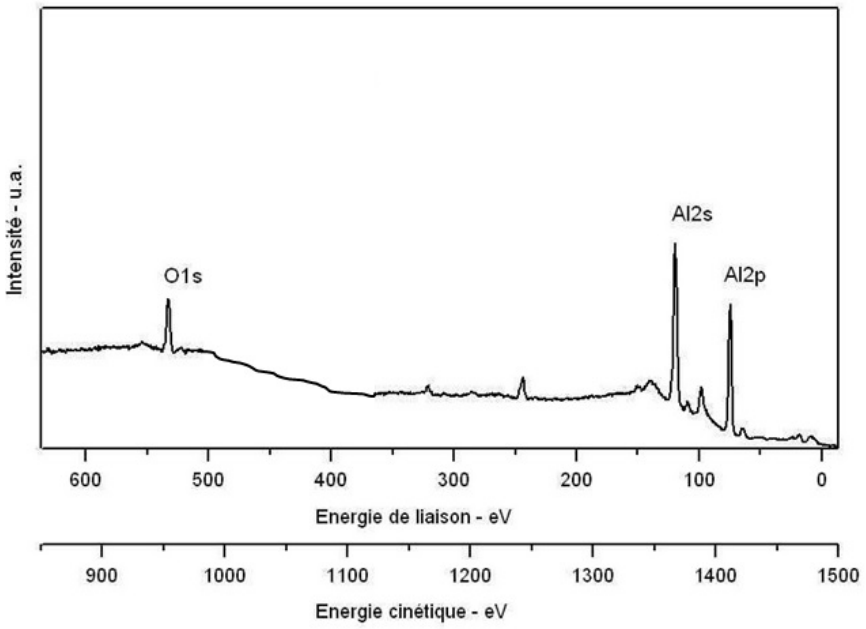



FIGURE *I.7:* Exemple de spectre XPS de l'échantillon Al(100) pollué superficiellement par de l'oxygène. Source : Logiciel Casa XPS.

Un électron émis par effet photoélectrique de la surface étudiée avec une certaine énergie cinétique est retardé à l'entrée de l'analyseur hémisphérique afin que son énergie corresponde à $E_{pass}$, énergie de passage de l'analyseur c'est-à-dire énergie à laquelle les électrons sont détectés, typiquement 20 eV. Le retard est obtenu en appliquant des tensions sur un système de lentilles électrostatiques, tensions qui peuvent être ajustées en fonction de l'énergie cinétique initiale des électrons. De cette manière on obtient un spectre complet de la dispersion d'énergie cinétique des photoélectrons émis. Les données principales extraites des spectres sont les informations chimiques issues des énergies de liaison correspondant aux pics de photoélectrons. Cette méthode permet d'obtenir une bonne résolution sans perdre de sensibilité, c'est-à-dire sans pertes d'électrons et en diminuant la taille de l'ouverture de l'analyseur. Le système de détection utilise des channeltrons permettant d'amplifier l'intensité du signal enregistré et de compter les photoélectrons. Notons que les rayons X ne sont pas filtrés car la source n'est pas monochromatique. C'est la raison pour laquelle, on peut observer des satellites, c'est-à-dire des pics de photoélectrons que l'on peut retrouver comme présentant un certain écart $\Delta E$ par rapport au pic principal. Les écarts $\Delta E$ et les intensités relatives des différents satellites sont tabulés, ce qui permet leur soustraction automatique lors du traitement des spectres.

La méthode de Shirley [4] a été utilisée pour soustraire le fond continu inélastique ("background" en anglais). Cette méthode, non linéaire et itérative, considère que l'intensité du fond continu, à une énergie donnée, est proportionnelle à l'aire totale du pic située au-dessus du fond continu et aux énergies cinétiques plus élevées. La forme des pics a été approchée au

moyen d'une fonction, produit d'une gaussienne et d'une lorentzienne, généralement dans une proportion G/L = 70/30. En soustrayant un fond continu inélastique pour les différents pics des spectres, nous avons obtenu grâce au logiciel CASA XPS (version 2.3.16) les valeurs des aires situées sous les pics utilisées pour le calcul de la composition chimique.

La composition (en pourcentage atomique) de chaque élément X est donnée par :

$$\%X = \frac{\frac{A_X}{N_X}}{\sum \frac{A_X}{N_X}} \tag{I.5}$$

L'aire $A_X$ mesurée pour chaque niveau de cœur a été corrigée par un coefficient de normalisation N qui est calculé comme suit :

$$N_X = \lambda_X \times \sigma_X \times ATF_X \tag{I.6}$$

où $ATF_X$ correspond à la fonction de transmission de l'analyseur, $\sigma_X$ est la section efficace de photoionisation des états d'énergie concernés et $\lambda_X$ (Å) est le libre parcours moyen inélastique du photoélectron impliqué dans le matériau considéré.

Le libre parcours moyen inélastique $\lambda_X$ d'un photoélectron dans un matériau noté X (c'est-à-dire la distance moyenne parcourue par un électron sans perte d'énergie dans une matrice donnée) est faible du fait des chocs inélastiques qu'ils subissent lors de leur progression vers la surface du matériau. Ainsi la profondeur sondée est considérée comme étant de l'ordre de $3\lambda_X$. Aussi, pour accéder plus finement à la composition chimique de surface, nous avons utilisé la technique XPS résolue en angle désignée par le sigle AR-XPS (pour Angle Resolved-X-Ray Photoemission Spectroscopy en anglais) comme fonction de l'angle d'échappement $\theta$ des photoélectrons mesuré par rapport à la normale à la surface. La spectroscopie de photoélectrons résolue angulairement correspond à de la photoémission effectuée en faisant varier l'angle de détection des électrons. Cette technique a connu un grand essor depuis quelques dizaines d'années, en raison de la possibilité qu'elle offre de quantification de la composition des films minces et de réalisation de profils de concentration. L'atout majeur réside dans le fait que cette technique est non-destructive, contrairement à la profilométrie XPS, qui nécessite un bombardement ionique du matériau. L'application principale de l'AR-XPS est la comparaison de spectres acquis pour des angles différents (de 0 à 70° en ce qui nous concerne) afin de confirmer ou pas la présence d'un film mince sur un substrat, c'est-à-dire distinguer une hétérogénéité de composition en profondeur d'une simple variation latérale de composition. En modifiant l'angle d'incidence $\theta$ ("take-off angle" en anglais), on peut modifier la profondeur étudiée. Ainsi, on peut ou pas mettre en évidence le phénomène de ségrégation, qui consiste en un enrichissement en surface d'un élément chimique par rapport aux autres.

Le libre parcours moyen est alors déterminé en utilisant la relation existant entre l'énergie

cinétique en eV et $\lambda_X$ :

$$\lambda_X = \frac{538 d_X}{E_{kin}^2} + 0.13\sqrt{d_X^3 E_{kin}} \tag{I.7}$$

avec $d_X$ la distance interréticulaire du matériau en Å et $E_{kin}$ l'énergie cinétique du photoélectron en eV. La profondeur d'échappement des photoélectrons est de l'ordre de $3\lambda_X cos\theta$. Lorsque $\theta$ augmente, cette profondeur diminue. Il s'ensuit une meilleure sensibilité à la surface du matériau pour la technique employée.

$ATF_X$ peut être calculé par la formule :

$$ATF_X = \frac{a^2}{(a^2 + R_X^2)^b} \tag{I.8}$$

a et b sont des constantes instrumentales fixées par construction (7.867 et 0.3955 respectivement pour l'analyseur utilisé) et $R_X$ est le rapport pour l'espèce X entre l'énergie cinétique et l'énergie de passage [5].

## III.3. Microscopie à effet tunnel (STM)

Le microscope à effet tunnel est un instrument de microscopie en champ proche qui permet de sonder la densité d'états électroniques de la surface analysée, au voisinage du niveau de Fermi. On peut ainsi détecter, avec une résolution spatiale atomique, la structure dans l'espace cristallin direct du dernier plan de la surface d'un matériau conducteur ou semi-conducteur. Son principe est fondé sur le comportement quantique des électrons qui a été mis en évidence par Gamov en 1928 : l'effet "tunnel". Un électron possède une probabilité non nulle de franchir une barrière de potentiel, même si son énergie est insuffisante, ce que lui interdit strictement la mécanique classique. Le microscope à effet tunnel a été développé par Rohrer et Binnig dans les laboratoires de la firme IBM à Zürich à partir de 1980. Ces travaux ont été couronnés dès 1986 par le prix Nobel de Physique, que les deux ingénieurs-physiciens ont partagé avec Ruska, repéré tardivement par le jury suédois pour son invention du premier microscope électronique en 1931 !

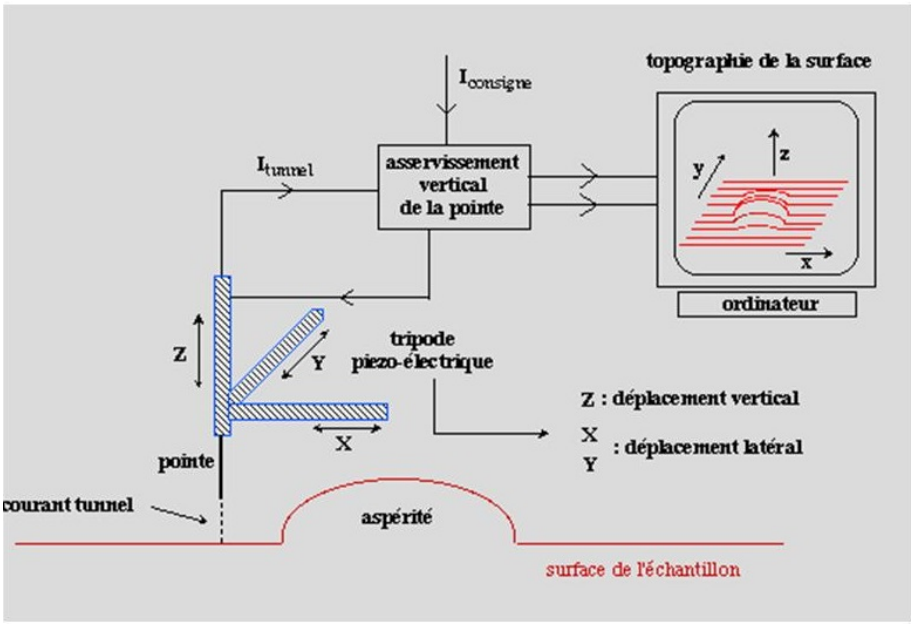



FIGURE *I.8:* Environnement du microscope à effet tunnel. Source CEA Univ. Paris Saclay.

Les éléments essentiels (voir Figure I.8) d'un microscope à effet tunnel sont :

— Un dispositif d'approche à quelques dizièmes de nm de la pointe métallique vers la surface conductrice ou semi-conductrice de l'échantillon à étudier,

— Un translateur piézo-électrique permettant les déplacements de la pointe dans les trois directions de l'espace,

— Une pointe extrêmement fine permettant de mesurer un courant tunnel, donc de lire la topographie de la surface à étudier ou de la sonder en spectroscopie,

— Un système de pilotage, de traitement et de visualisation des données recueillies,

— Un dispositif anti-vibratoire pour isoler le microscope de toutes les vibrations de son environnement extérieur.

Une pointe métallique en tungstène ou en platine iridié (métaux choisis pour leurs propriétés chimiques et mécaniques intéressantes : dureté, résistance à la traction ou à l'oxydation) excessivement fine puisque l'on se permet de considérer que son apex est formé d'un seul atome, est approchée au voisinage immédiat de la surface de l'échantillon à analyser. Cette distance est suffisamment faible pour que les fonctions d'ondes évanescentes associées aux électrons des atomes de la pointe et de la surface placés en regard se chevauchent. En appliquant une tension de polarisation (ou bias) $V_b$ comprise entre $\pm 1mVet \pm 3V$ à la surface de l'échantillon, un décalage énergétique apparaît entre les niveaux de Fermi de la pointe et de l'échantillon. Un "courant tunnel" $I_t$ dont l'intensité est de l'ordre de quelques pA à quelques nA, circule entre les deux, même si les électrons impliqués ont une énergie cinétique inférieure à la barrière de potentiel à franchir représentée par l'intervalle vide entre les deux matériaux. La polarisation de $V_b$ impose le sens de ce courant. Si $V_b$ est positive, les électrons transitent des états occupés de la pointe vers

les états inoccupés de la surface à étudier et l'image obtenue montre ces derniers. Dans le cas contraire, le mouvement des électrons est inversé et l'image obtenue montre les états occupés de la surface analysée.
La pointe-sonde fixée sur l'extrémité libre de céramiques piézo-électriques balaie la surface de l'échantillon dans le plan (X,Y). Pour que l'intensité du courant reste constante et égale à une valeur de consigne fixée dans la boucle d'asservissement, la pointe se déplace verticalement dans la direction Z perpendiculaire à la surface analysée. L'image STM obtenue sur un écran par traitement des données correspond à la topographie tracée ligne par ligne de ladite surface et en est une visualisation directe en 3D d'isodensité locale d'états électroniques (Fig I.8).

Notons qu'il est aussi possible de travailler à hauteur constante de la pointe par rapport à la surface (et courant variable). Cette méthode possède un inconvénient majeur, celui de risquer une détérioration de l'apex de la pointe en cas de forte rugosité de la surface à étudier.

### III.3.1. Modèle unidimensionnel de la barrière de potentiel rectangulaire

L'équation de Schrödinger pour un électron de masse $m$ et d'énergie $E$ soumis à un potentiel indépendant du temps V(x) est définie dans le cas unidimensionnel par :

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2\phi}{\mathrm{d}x^2} + V(x)\phi = E\phi \tag{I.9}$$

Où $\phi$ représente la fonction d'onde associée à la particule.

Pour un modèle de barrière de potentiel rectangulaire de hauteur $V_0$ et de largeur d avec $0<E<V_0$ et en supposant que les électrons conservent leur énergie (effet tunnel élastique), pour un seul état électronique, les solutions de l'équation de Schrödinger que donnent les fonctions d'onde dans chaque région (I,II,III) - (Voir Figure I.9), sont :

$$\phi_I(x) = A\exp(iK_1x) + B\exp(-iK_1x) \tag{I.10}$$

pour (x<0) avec $K_1 = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$

$$\phi_{II}(x) = C\exp(K_2x) + D\exp(K_2x) \tag{I.11}$$

pour ($0\leq x \leq a$) avec $K_2 = \frac{\sqrt{2m(V_0-E)}}{\hbar}$

$$\phi_{III}(x) = F\exp(iK_1x) + G\exp(-iK_1x) \tag{I.12}$$

pour (x>a)
A, B, C, D, F, G sont des constantes.

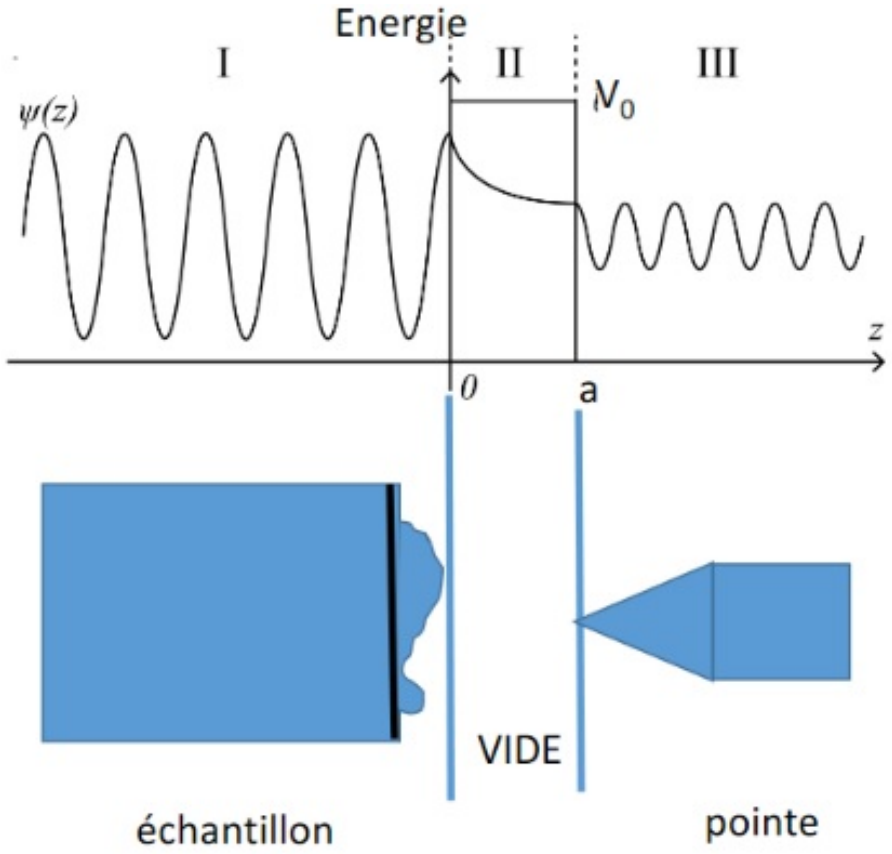



FIGURE *I.9:* Modélisation de la jonction tunnel par une barrière de potentiel rectangulaire.

Considérons un électron incident se déplaçant de gauche à droite dans une barrière de potentiel rectangulaire de largeur d, le coefficient G est nul car dans la région III, existe seulement l' onde transmise. D'autre part, les expressions des fonctions d'onde incidente et transmise sont données par :

$$\phi_{inc}(x) = A\exp(iK_1x) \tag{I.13}$$

$$\phi_{tra}(x) = F\exp(iK_1x) \tag{I.14}$$

Le coefficient de transmission de la barrière tunnel est donné par :

$$T = \frac{I_{tra}(x)}{I_{inc}(x)} \tag{I.15}$$

où $I_{inc}$(x) et $I_{tra}$(x) représentent les courants incident et transmis proportionnels au carré du module de la fonction d'onde correspondante.

Ce coefficient conduit à la probabilité de passage d'un électron au travers de la barrière tunnel [6] :

$$T = \left[1 + \frac{\sinh^2(K_2 d)}{4\frac{E}{V_0}\left(1 - \frac{E}{V_0}\right)}\right]^{-1} \tag{I.16}$$

Dans la limite, où la largeur de la barrière provoque une forte atténuation de l'onde évanescente $k_2 d \gg 1$ (par exemple pour d = 1 nm), le coefficient de transmission prend la forme approchée :

$$T \cong 16\frac{E}{V_0}\left(1 - \frac{E}{V_0}\right)\exp^{-2K_2 d} \tag{I.17}$$

Cette expression montre que la probabilité de transmission décroît exponentiellement avec la largeur de la barrière c'est-à-dire avec la distance pointe-surface (Voir Figure I.10).

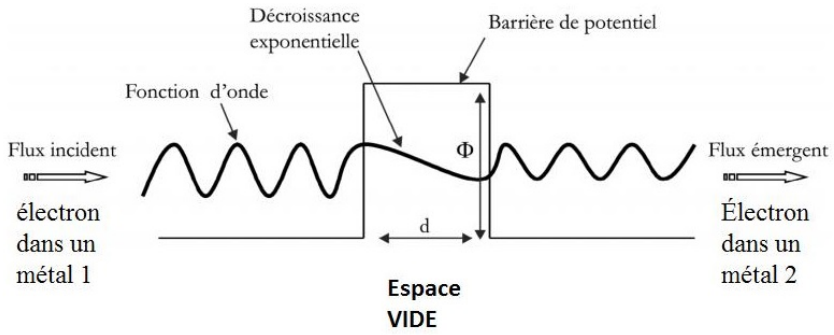



FIGURE *I.10:* Principe de l'effet tunnel.

### III.3.2. Modèle unidimensionnel avec une tension tunnel appliquée

En 1963, Simmons [7, 8] développe un modèle similaire faisant intervenir une barrière de potentiel qui devient dissymétrique sous l'effet de la tension tunnel $V_b$ appliquée. Cette tension génère un décalage énergétique des niveaux de Fermi entre la pointe $E_{F-pointe}$ et l'échantillon $E_{F-echantillon}$. Ce modèle permet d'étudier l'influence de $V_b$ sur la valeur du courant tunnel(Voir Figure I.11.)

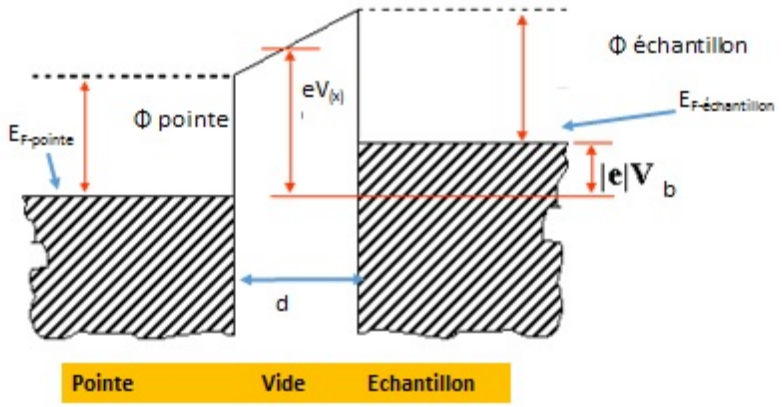



FIGURE *I.11:* Barrière tunnel trapézoïdale avec décalage des niveaux de Fermi. Source : G. Baffou Univ. Aix-Marseille.

En utilisant l'approximation Brillouin-Wentzel-Kramers (BWK) qui permet d'obtenir une solution approchée de l'équation de Schrödinger considérant une barrière trapézoïdale entre pointe et échantillon caractérisées par des fonctions de travail de sortie $\Phi_{pointe}$ et $\Phi_{echantillon}$ différentes, une faible tension de polarisation $V_b$ et $k_2 d \gg 1$, nous retrouvons une dépendance exponentielle du courant tunnel avec la distance pointe-échantillon et ce courant est proportionnel à $V_b$. Si l'on désigne par les expressions :

$$k_2 = \frac{\sqrt{2m\Phi}}{\hbar} \tag{I.18}$$

et

$$2\Phi = \Phi_{pointe} + \Phi_{echantillon} \tag{I.19}$$

alors, la densité de courant tunnel est donnée par :

$$I = \frac{V_b e^2}{h} \frac{k_2}{2\pi d} \exp^{-2k_2 d} \tag{I.20}$$

Cette expression confirme la dépendance exponentielle de l'intensité du courant tunnel avec la distance pointe-échantillon. Pour une distance pointe-échantillon de l'ordre de quelques Å et une tension tunnel de 1 V, le courant tunnel a une intensité comprise entre quelques pA et quelques nA. Une variation de distance pointe-échantillon de 1 Å provoque une diminution du courant d'un facteur 10. Nous parlons d'*"onde évanescente"*. Ce comportement est observable expérimentalement pour des surfaces métalliques mais pas pour des surfaces de matériaux semi-conducteurs.

### Approximation de Bardeen

Le formalisme de l'Hamiltonien de transfert a été présenté par Bardeen [9] en 1961. Il donne une expression pour le courant tunnel circulant entre pointe et échantillon, quand une tension de polarisation $V_b$ est appliquée entre les deux (Voir Figure I.11). Si $V_b = 0$, les niveaux de Fermi de la pointe et de la surface sont alignés et le flux d'électrons qui transite par effet tunnel de la pointe à la surface est le même que dans le sens opposé de la surface à la pointe, de sorte qu'aucun courant ne peut être mesuré. Si $V_b$ n'est pas nulle, la barrière tunnel est déformée et cette tension de polarisation permet de décaler les niveaux de Fermi des deux éléments à une énergie $eV_b$ (où $e$ est la charge élémentaire). Quel que soit le signe de $V_b$, il existe un flux d'électrons global mesurable.
L'approximation de Bardeen est valable pour un processus tunnel à travers une barrière large (longues distances pointe-échantillon, $K_2 d \gg 1$, exemple pour d=1 nm) et se révèle invalide pour des distances très petites entre pointe et échantillon).
Les probabilités d'occupation d'états pour la pointe et l'échantillon sont indépendantes les unes des autres, et ne changent pas, malgré l'effet tunnel.
L'énergie potentielle de l'échantillon doit être nulle dans la région de la pointe et l'énergie potentielle de la pointe doit être nulle dans la région de l'échantillon.
Nous négligeons les interactions entre électrons qui conservent leur énergie.

L'expression du courant tunnel intègre la fonction de distribution de Fermi-Dirac donnant la probabilité d'occupation d'un niveau d'énergie E par un électron en fonction de la température absolue T du système. $V_b$ représente la tension de polarisation appliquée entre la pointe et l'échantillon, $E_{pointe}$ et $E_{echantillon}$ sont les énergies des fonctions d'onde respectivement $\Psi_{\text{pointe}}$ et $\Psi_{\text{echantillon}}$ des états de la pointe (en l'absence de l'échantillon) et de l'échantillon (en l'absence de la pointe), la fonction $\delta$ assure la conservation de l'énergie. $M_{pointe-echantillon}$ est l'élément de matrice pour la transition de l'état dans la pointe à l'état dans l'échantillon et $m_e$ la masse effective de l'électron. Dans l'expression I.22, l'intégrale est évaluée sur toute surface $S_0$ qui se trouve entièrement dans la zone située entre la pointe et l'échantillon [10].

$$I = \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{p,e} f_{E_F}(E_{\text{pointe}}) \left[1 - f_{E_F - eV_b}(E_{\text{echantillon}})\right] M_{\text{pointe-echantillon}}|^2 \delta\left(E_{\text{pointe}} - E_{\text{echantillon}}\right) \tag{I.21}$$

expression dans laquelle $M_{\text{pointe-echantillon}}$ est l'élément de matrice pour la transition de l'état $\Psi_{\text{pointe}}$ de la pointe vers l'état $\Psi_{\text{echantillon}}$ de l'échantillon :

$$M_{\text{pointe-echantillon}} = \frac{\hbar^2}{2m_e} \int_{S_0} \left(\Psi_{\text{echantillon}} \nabla \Psi^*_{\text{pointe}} - \Psi^*_{\text{pointe}} \nabla \Psi_{\text{echantillon}}\right) .d\vec{S} \tag{I.22}$$

Notons que l'expression :

$$f_\mu(E) = \frac{1}{1+\exp\left(\frac{E-\mu}{k_B T}\right)} \tag{I.23}$$

désigne la fonction de distribution de Fermi-Dirac donnant la probabilité d'occupation d'un niveau d'énergie E par un électron en fonction de T, la température absolue du système.

**Approximation de Tersoff et Hamann**

Pour calculer l'élément de matrice $M_{pointe-echantillon}$, il faut connaître de façon explicite les fonctions d'onde de la pointe et de l'échantillon. En raison de la difficulté d'évaluer $M_{pointe-echantillon}$, en 1983, Tersoff et Hamann [11, 12] ont été les premiers à appliquer l'Hamiltonien de transfert de Bardeen dans le cas du STM et ont développé un modèle plus réaliste d'une jonction tunnel basée sur plusieurs approximations (TH = Tersoff et Hamann) :

— (TH1) La pointe est modélisée par une sphère de rayon de courbure R (voir Figure I.12) et les fonctions d'onde des états électroniques de la pointe sont de type s (symétrie sphérique et moment angulaire l= 0).

— (TH2) La surface est considérée comme une électrode plane située à une distance $d$ de l'apex de la pointe.

— (TH3) Une faible tension de polarisation est appliquée à très basse température (T= 0 K).

A partir de ces hypothèses, Tersoff et Hamann obtiennent l'expression suivante pour le courant tunnel :

$$I_t = aV_b\rho_{echantillon}(r_{pointe}, E_F) \tag{I.24}$$

où

$$\rho_{echantillon}(r_{pointe}, E_F) \propto \exp^{-2k_T(R+d)} \tag{I.25}$$

expression dans laquelle $k_T = \frac{\sqrt{2m\Phi}}{\hbar}$

et

$$a = \frac{8\pi^3\hbar^3q^2}{m^2}R^2\exp\{2kR\}\rho_{pointe}(E_F) \tag{I.26}$$

$\rho_{echantillon}(r_{pointe}, E_F)$ est la densité locale d'états électroniques (LDOS "local density of states" en anglais) de l'échantillon au voisinage du niveau de Fermi au centre de courbure de la pointe et $\rho_{pointe}(E_F)$ est la densité locale d'états électroniques de la pointe au voisinage du niveau de Fermi. (Dans l'approximation à température nulle, elle est assumée indépendante de l'énergie de Fermi), k est la longueur de décroissance de la fonction d'onde dans le vide, $\phi$ est la fonction de travail de sortie moyen de la pointe et de la surface (hauteur de la barrière), $d$ est la distance de séparation entre l'extrémité de la pointe et la surface et R est le rayon de courbure locale

de la pointe. L'intensité du courant tunnel est donc proportionnelle à la densité locale d'états électroniques de la surface de l'échantillon au voisinage du niveau de Fermi, densité sondée au centre de la pointe.

Si l'on travaille à courant tunnel constant, la pointe suit, lors de son balayage le long de la surface, des courbes d'iso-densité locale d'états électroniques au niveau de Fermi qui forment une image STM. Cette image, une nappe d'isodensité au voisinage du niveau de Fermi, représente généralement la topographie de la surface.

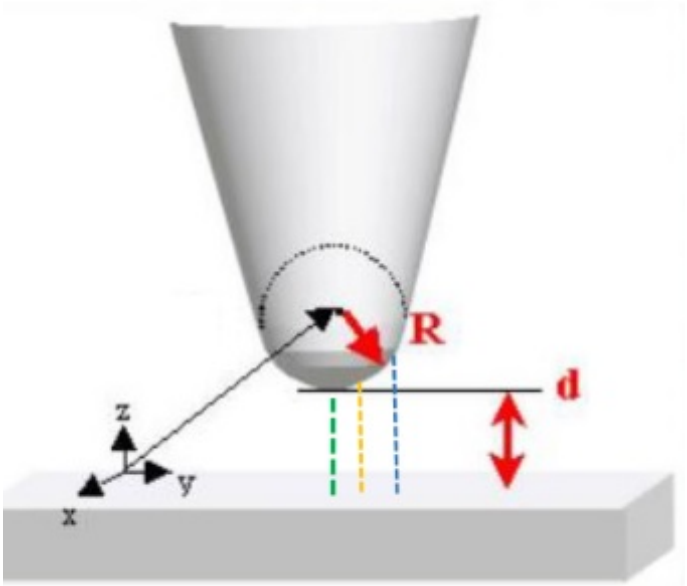



FIGURE *I.12:* Voisinage de l'apex de la pointe du microscope à effet tunnel. Source : G. Baffou Univ. Aix-Marseille.

D'autres modèles existent, notamment applicables pour des tensions plus élevées et des surfaces semi-conductrices, mais nous ne détaillerons pas ces modèles dans ce manuscrit.

Il faut souligner que l'origine de l'excellente résolution spatiale du STM est due à la décroissance exponentielle du courant tunnel. A partir des expressions mathématiques (I.24) et (I.25), le courant tunnel présente une dépendance exponentielle décroissante avec la distance de séparation $d$. Cette dépendance exponentielle est la clé de l'excellente résolution spatiale du microscope à effet tunnel avec une sensibilité élevée. En effet la majeure partie du courant tunnel transite par l'atome le plus proche de la surface de l'échantillon. Si cette surface est très plate, même des pointes relativement rugueuses donnent assez facilement la haute résolution. Si la distance $d$ est augmentée d'un seul Å, le courant tunnel diminue d'environ un ordre de grandeur.

## III.4. Diffraction des rayons X (XRD)

### III.4.1. Principe général

C'est Wilhem Conrad Roentgen qui a découvert l'existence des rayons X en 1895. La diffraction des rayons X est une méthode d'analyse non destructive, et elle permet d'analyser de façon globale la structure d'un matériau et de repérer en particulier les phases en présence.

La détermination de la structure cristalline d'un composé est essentielle à la compréhension de ses propriétés physiques et chimiques. L'utilisation des rayons X pour les études cristallographiques s'est largement répandue depuis un siècle dans de nombreux domaines de recherche et reste la technique expérimentale la plus appropriée pour cette tâche. En 1912, Max Von Laue a démontré que les rayons X étaient diffractés par des cristaux. Il a signalé que les interférences résultent de la structure en réseaux périodiques des cristaux. Un an plus tard, la formulation de Bragg de la diffraction des rayons X connue sous le nom de loi de Bragg fut proposée par William Lawrence Bragg et son père William Henry Bragg. Les années suivantes, les diffractomètres ont été modernisés et plusieurs outils informatiques ont été développés. Aujourd'hui, une récolte complète de données d'une expérience de diffraction peut prendre plusieurs minutes à quelques heures, alors que quelques semaines étaient nécessaires à l'aube de l'utilisation de cette technique. Nous consacrons la section qui suit au principe général de la diffraction et aux différentes étapes mises en œuvre pour le traitement des données.

Les rayons X sont une forme de rayonnement électromagnétique ayant une longueur d'onde caractéristique allant de 0,001 nm à 10 nm, situés entre les rayons $\gamma$ et les rayons ultraviolets. Lorsque ce type de rayonnement interagit avec la matière et plus précisément avec les atomes, trois types d'interactions entrent en compétition si l'on néglige la formation de paires électron-positon dans le domaine d'énergie considéré.

— l'effet photoélectrique : Un rayon X entrant éjecte un électron d'un niveau d'énergie donné, ce qui va entraîner une configuration instable de l'atome. Pour rétablir l'équilibre, un électron d'un plus haut niveau d'énergie tombe dans le trou créé.

— l'effet Compton : Le rayonnement X est inélastiquement diffusé et transfère une partie de son énergie à un électron immobile qui est éjecté. La fluorescence X (désexcitation radiative) et l'émission Auger (désexcitation non radiative) sont les processus de relaxation associés.

— l'effet Rayleigh : Le rayonnement est diffusé élastiquement afin qu'il rebondisse sur l'électron sans perdre son énergie.

Puisque la longueur d'onde du rayonnement incident est du même ordre de grandeur que les distances interatomiques, alors si la matière cristalline sondée est bien ordonnée, la périodicité des positions atomiques provoquera alternativement des interférences constructives et des interférences destructives des ondes renvoyées par chacun des atomes. Ce phénomène s'appelle la diffraction. La diffraction des rayons X est une méthode d'identification des phases dans un cristal. Le photon X incident qui interagit élastiquement avec le cristal conserve son énergie initiale,

donc sa longueur d'onde. Comme nous l'avons dit dans le chapitre d'introduction, la définition d'un cristal a été modifiée après la découverte des quasi-cristaux. La nouvelle définition est la suivante : "un matériau est un cristal s'il présente essentiellement un diagramme de diffraction discret" [13]. En cristallographie, l'arrangement réel 3D des atomes dans un cristal s'appelle un réseau direct et le réseau réciproque est défini par la transformée de Fourier de ce réseau direct. La liaison de trois nœuds d'un réseau constitue un plan cristallographique. Les indices de Miller h, k et l sont des entiers qui désignent la famille des plans orthogonaux à ha* + kb* + lc* où a*, b* et c* sont les vecteurs de base du réseau réciproque.

### III.4.2. La loi de Bragg

Lorsqu'un photon de rayons X frappe un cristal, les interférences constructives induites par l'effet Rayleigh sont générées dans les conditions de Bragg, qui sont définies dans la loi de Bragg :

$$2d_{hkl}sin\theta = n\lambda \tag{I.27}$$

expression dans laquelle $d_{hkl}$ est la distance dite interréticulaire en Å entre deux plans cristallographiques réflecteurs de la même famille hkl, $\theta$ est l'angle entre le faisceau incident de rayons X et les plans diffractants, $n$ est un entier et $\lambda$ est la longueur d'onde de l'onde incidente (voir Figure I.13).

Dans le cas d'un échantillon polycristallin, le faisceau incident tombe sur un ensemble de cristallites, orientées aléatoirement, suffisamment nombreuses pour que toutes les orientations soient réalisées. Lorsque l'angle d'incidence $\theta$ correspond à un angle de Bragg pour la longueur d'onde fixée, on enregistre un pic de diffraction dont l'intensité I est mesurée. Cette méthode fournit une liste des couples ($\theta$, I).

La Figure I.13 schématise la diffraction des rayons X. La longueur d'onde du faisceau incident doit être de l'ordre de grandeur des distances interréticulaires.

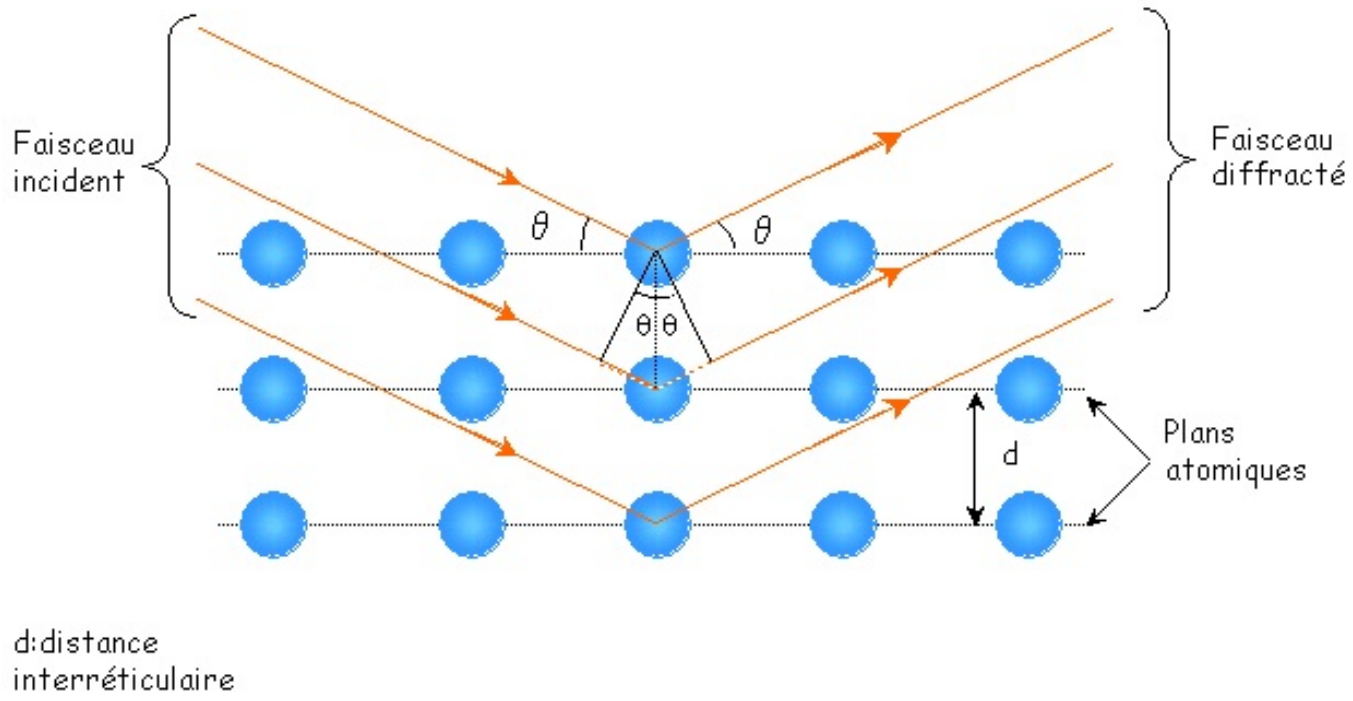



FIGURE *I.13:* Schéma de principe de diffraction des rayons X par un cristal. Source : Groupe de cristallographie IUT de Chimie de Grenoble.

L'intensité diffractée par un cristal dépend du produit entre un facteur de forme et le facteur de structure.

Facteur de forme : Il dépend de la forme et de la taille du cristal. Ce facteur peut s'avérer utile pour des cristaux ayant une ou plusieurs dimensions très petites. Ce facteur prend en compte les effets des interférences entre chaque maille. Cela peut introduire un relâchement des conditions de diffraction (l'amplitude diffractée ne s'annule pas tout de suite dès qu'on s'écarte des conditions de diffraction exactes).

Facteur de structure : Il dépend du contenu diffusant dans la maille. Chaque maille peut être constituée de plusieurs atomes qui ont un pouvoir diffusant différent. En d'autres termes, cela représente la somme des pouvoirs diffusants en chaque point de la maille.

La condition de Bragg se traduit de manière plus générale par l'égalité vectorielle suivante :

$R = ha^* + kb^* + lc^*$

où R est le vecteur de diffusion, h, k, l sont les indices de Miller et a* , b* et c* sont les vecteurs de base du réseau réciproque.

**Les mesures au diffractomètre**

Les études par diffraction des rayons X sont assurées grâce à un diffractomètre. Le diffracto-

mètre Brucker D8 Advance mis en oeuvre dans nos analyses utilise la géométrie Bragg-Brentano (Figure I.14). La source des rayons X utilisée est un tube constitué d'une anode de cuivre refroidie par circulation d'eau, et d'un filament de tungstène ; ce filament émet des électrons qui sont accélérés vers l'anode, sous l'effet d'une haute tension. L'interaction entre les électrons et l'anode produit un spectre continu de rayons X et des raies caractéristiques du cuivre. Ce faisceau incident de rayons X est ensuite filtré par un film en nickel qui ne laisse passer que deux raies prépondérantes du cuivre $K_{\alpha 1}$ (1.5406 Å) et $K_{\alpha 2}$ (1.5443 Å). Le diffractomètre est équipé de trois supports porte-échantillons : un "spinner", permet d'analyser des poudres avec un système de rotation de l'échantillon.

La Figure I.15 présente la définition des angles dans ce type de montage. Dans la configuration $\theta$-$2\theta$, l'échantillon tourne d'un angle $\theta$ par rapport au faisceau incident tandis que le détecteur tourne d'un angle $2\theta$ avec le même faisceau.

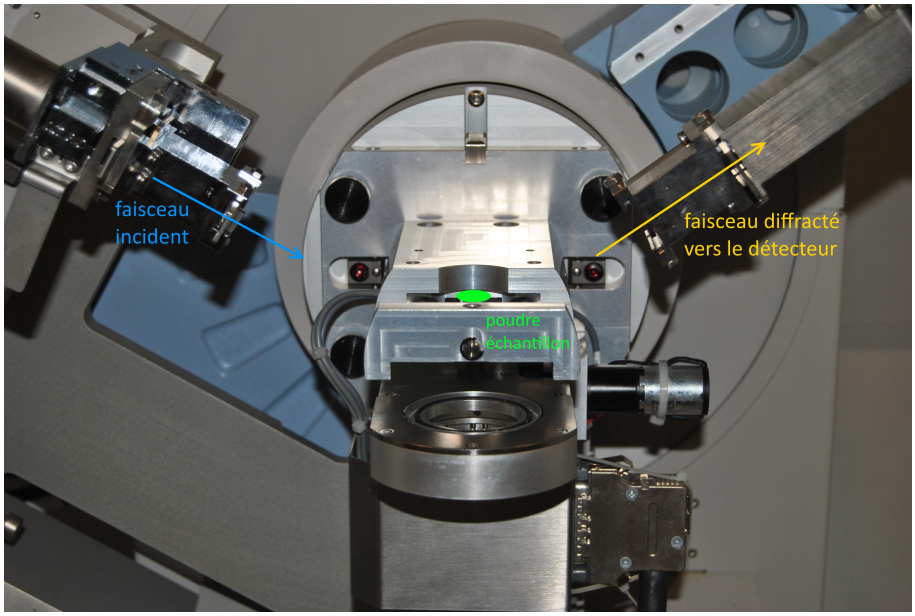



FIGURE *I.14:* Photographie du diffractomètre Bragg-Brentano utilisé au laboratoire.

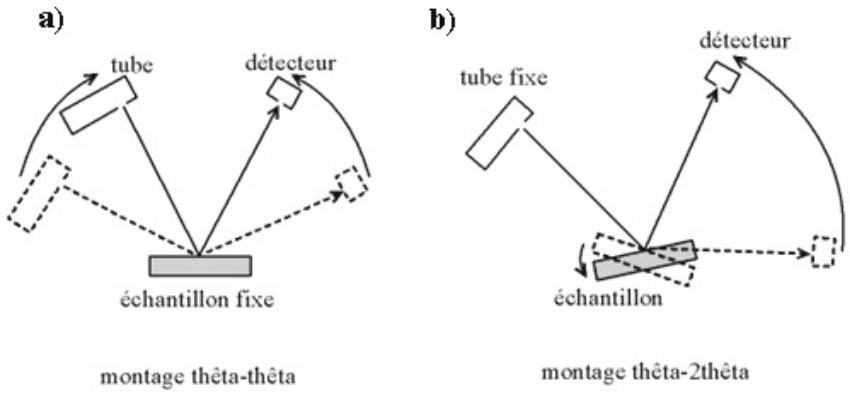



FIGURE *I.15:* Schéma de principe du diffractomètre Bragg-Brentano.

Cette technique non destructive, permet d'identifier les structures cristallines présentes dans un échantillon c'est-à-dire les phases présentes. L'échantillon est irradié par un faisceau incident de rayons X dont on mesure l'intensité du faisceau diffracté en fonction de l'angle entre les deux faisceaux.

Connaissant la longueur d'onde et appliquant la loi de Bragg, il est possible de relier pour chaque couple l'angle $\theta$ à la distance interréticulaire. La comparaison du diffractogramme expérimental (intensité en fonction de $\theta$) avec ceux d'une base de données permet l'identification qualitative des phases cristallines en présence. Chaque phase représente un domaine du matériau caractérisé par une structure et par un arrangement atomique dont les propriétés physiques et chimiques sont uniformes. Avec les données de diffraction des rayons X, les phases présentes dans l'échantillon peuvent être identifiées si elles sont connues. Sinon, il est également possible de déterminer la maille élémentaire dans laquelle le composé inconnu cristallise. Les données de diffraction des rayons X conduiront ainsi à la structure atomique du composé analysé.

Lors des mesures, une fois que la relation de Bragg est satisfaite, le détecteur enregistre une augmentation de l'intensité diffractée (apparition d'un ou plusieurs pics de diffraction). Ces pics de diffraction observés sont par la suite comparés aux fiches de référence de JCPDS/ICDD (Joint Committee on Powder Diffraction Standards devenu International Centre for Diffraction Data), afin d'identifier les phases. Une fois que le composé est identifié, on peut évaluer la taille moyenne des cristallites à partir de la largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic de diffraction mesurée en $2\theta$ et à l'aide de la méthode de Bragg-Brentano ou de Debye-Scherrer.

## III.5. Spectroscopie Auger (AES)

La spectroscopie des électrons Auger (Auger Emission Spectroscopy, en anglais) est, avec la XPS une technique d'analyse des surfaces très utilisée dans les laboratoires de recherche fondamentale et appliquée. Elle fournit une analyse chimique de la surface d'un matériau sur une épaisseur allant de 1 à 2.5 nm. L'AES repose sur une analyse en énergie des N électrons émis par une cible sous l'impact d'une sonde électronique de faible à moyenne énergie E (100 eV à 10 keV). Pour pouvoir mettre en évidence les pics de faible intensité, superposés à un fond continu d'électrons secondaires ou inélastiquement diffusés, cette courbe se présente sous la forme de la dérivée de N(E) et se répartit en plusieurs régions avec :

1.des électrons élastiques, diffusés sans perte d'énergie (scattered), qui permettent l'analyse de l'ordre structural par la diffraction des électrons (LEED ou RHEED, voir acronymes p.24) ;

2.des électrons incidents ou primaires ayant subi des pertes d'énergie quantifiées (excitations collectives dites de plasmons, pertes par ionisation) qui permettent de renseigner sur la structure électronique à travers une spectroscopie appelée EELS, voir acronymes p.24 ;

3.des électrons secondaires qui proviennent de diverses interactions entre la matière et le faisceau incident. Très nombreux, ils sont utilisés dans les systèmes de mesure où il faut amplifier un signal d'électrons (channeltrons...) ;

4.des électrons Auger dont l'énergie est indépendante de l'énergie du faisceau primaire et qui correspondent à un processus de désexcitation non radiative des atomes ionisés sous le bombardement électronique.

Ce processus de désexcitation, appelé émission ou effet Auger (1925), met en jeu trois niveaux d'énergie de l'atome (Voir Figure I.16). Le faisceau incident primaire induit une ionisation d'un niveau de cœur A en éjectant un électron lié à ce niveau interne. L'énergie disponible permet à un électron d'un niveau moins lié B, donc moins énergétique, de venir combler la lacune créée en A. La désexcitation de l'atome ionisé maintenant en couche C peut alors se réaliser par l'émission d'un électron éjecté dans le continuum, dit électron Auger. Si l'électron Auger est émis à partir d'un niveau C, son énergie cinétique $E_{cin}$ s'écrira, en première approximation :

$$E_{cin} = E_A - E_B - E_C \tag{I.28}$$

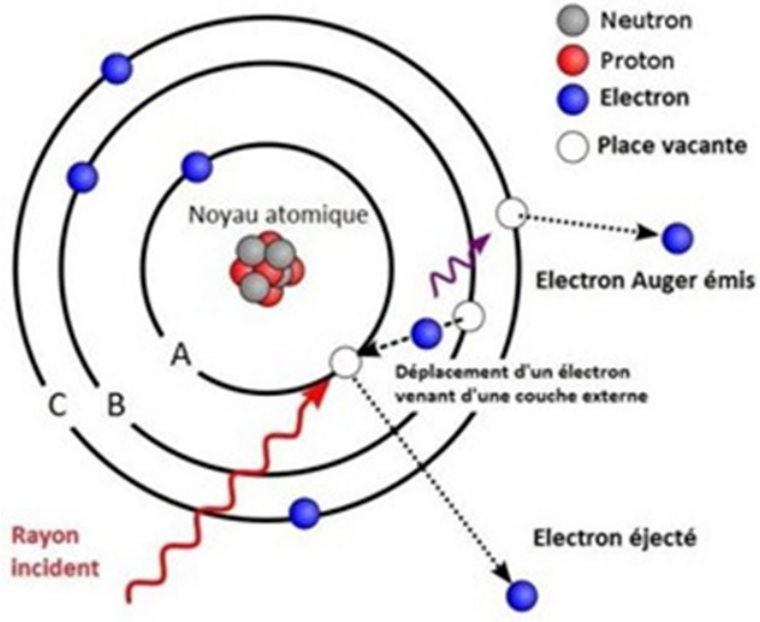



FIGURE *I.16:* Principe de l'émission Auger. (Source : M.Aguila et A.Aymond Université de Savoie-Montblanc).

Cette énergie dont la valeur est, en réalité, beaucoup plus complexe à calculer puisque l'état final est doublement ionisé (introduction de multiplets liés au couplage des lacunes électroniques), indépendamment de l'énergie des électrons primaires, impliquant d'un atome donné. L'analyse de l'ensemble des raies d'un spectre Auger permettra par conséquent une

analyse élémentaire de la surface du matériau considéré. Traditionnellement, on dénomme une transition Auger par trois lettres, symboles spectroscopiques des niveaux atomiques mis en jeu (niveaux K, L, M, bandes de valence et de conduction notées respectivement V et C).

Enfin, comme les faisceaux d'électrons peuvent être focalisés, on pourra réaliser une analyse ponctuelle avec une résolution spatiale latérale de l'ordre de 10 nm et faire une cartographie des éléments présents à la surface avec en plus, quelquefois, leur différence d'état d'oxydation. Les appareils ayant cette fonction d'imagerie sont basés sur une colonne de microscopie électronique à balayage travaillant sous ultravide. On a alors un microscope Auger à balayage (SAM pour scanning Auger microscope).

# IV. Méthodes numériques

**Théorie de la fonctionnelle de la densité**

Pour compléter les études expérimentales, les calculs et simulations numériques utilisés dans cette thèse ont été réalisées par E. Gaudry, Professeur à l'Université de Lorraine et F. Brix, Post-Doctorant au sein de notre équipe de recherche "Métallurgie et Surfaces". Ces calculs et simulations font appel à des méthodes de calcul basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT pour Density Functional Theory en anglais). De telles méthodes sont utilisées pour l'étude des propriétés structurales et électroniques de toutes sortes de systèmes en physique et chimie du solide. Les éléments de calcul concernant ces méthodes numériques seront précisées dans les chapitres suivants. Toutefois, nous pouvons d'emblée indiquer que, de manière générale, nous avons utilisé le pack VASP (Vienna *ab initio* simulation package) [14-17] pour mener des calculs permettant de générer des images simulées de microscopie à effet tunnel et des graphiques donnant la densité totale et partielle d'états électroniques, tout comme des calculs relatifs à la relaxation et à la ségrégation. L'interaction entre les électrons de valence et de cœur est décrit par la méthode PAW (projector-augmented wave) [18, 19] et les calculs sont réalisés tenant compte de l'approximation du gradient généralisé (GGA-PBE). [20, 21]

# Références bibliographiques relatives au chapitre I


[1] I. Langmuir de Schenectady. *https ://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1932/summary/*, 1932.

[2] S. Andrieu and Müller. *Les Surfaces Solides : Concepts et Méthodes.* EDP Science.

[3] J. Czochralski. *Z. Phys. Chem.*, 92 :219, 1918.

[4] D.A. Shirley. High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bond of Gold. *Phys. Rev. B*, 5 :4709, 1972.

[5] M.P. Seah and W.A. Dench. Quantitative Electron Spectroscopy of Surfaces : A Standard Data Base for Electron Inelastic Mean Free Paths inSolids. *Surf. and Interf. Analysis*, 1, 1979.

[6] J. Barriol. *Eléments de Mécanique Quantique*. Masson Collection de Chimie-Physique, 1966.

[7] J.G. Simmons. Generalized Formula for the Electric Tunnel Effect Between Similar Electrodes Separated by a Thin Insulating Film. *J. Appl. Phys.*, 34 :1793, 1963.

[8] J.G. Simmons. Electric Tunnel Effect Between Dissimilar Electrodes Separated by a Thin Insulating Film. *J. Appl. Phys.*, 34 :2581, 1963.

[9] J. Bardeen. Tunnelling From a Many-Particle Point of View. *Phys. Rev. Lett.*, 6 :57, 1961.

[10] A.D. Gottlieb and L. Wesoloski. Bardeen's Tunnelling Theory as Applied to Scanning Tunnelling Microscopy : A Technical Guide to the Traditional Interpretation journal = Nanotechnology, volume = 17, pages = R57, year = 2006,.

[11] J. Tersoff and D.R. Hamann. Theory and Application for the Scanning Tunneling Microscope. *Phys. Rev. Lett.*, 50 :1998, 1983.

[12] J. Tersoff and D.R. Hamann. Theory of the Sscanning Tunneling Microscope. *Phys. Rev. B*, 31 :805, 1985.

[13] D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias, and J. Cahn. Metallic Phase With Long-Range Orientational Order and No Translational Symmetry. *Phys. Rev. Lett.*, 53 :1951, 1984.

[14] G. Kresse and J. Hafner. Ab Initio Molecular Dynamics for Liquid Metals. *Phys. Rev. B*, 47 :558, 1993.

[15] G. Kresse and J. Hafner. Ab Initio Molecular Dynamics Simulation of the Liquid-Metal–Amorphous-Semiconductor Transition in Germanium. *Phys. Rev. B*, 49 :14251, 1994.

[16] G. Kresse and J. Furthmüller. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys. Rev. B*, 54 :11169, 1996.

[17] G. Kresse and J. Furthmüller. Efficiency of Ab Initio Total Energy Calculations for Metals and Semiconductors using a Plane-Wave Basis Set. *Comput. Mater. Sci.*, 6 :15, 1996.

[18] P.E. Blöchl. Projector Augmented-Wave Method. *Phys.Rev. B*, 50 :17953, 1994.

[19] G. Kresse and D. Joubert. From Ultrasoft Pseudopotentials to the Projector Augmented-Wave Method. *Phys. Rev. B*, 59 :1758, 1999.

[20] J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77 :3865, 1996.

[21] J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.*, 78 :1396, 1997.

# Chapitre II

# UN INTERMÉTALLIQUE MÉTASTABLE Al-Fe STABILISÉ PAR RELATION ÉPITAXIALE

## Introduction

Quand les propriétés intrinsèques de surface des matériaux, en particulier des métaux, ne sont pas compatibles avec l'environnement d'utilisation [1], le revêtement de protection sous forme de couche mince représente une solution alternative. Citons à titre d'exemples les surfaces de ponts en acier soumises à de sévères conditions environnementales, ou certaines pièces de fonte travaillant dans une ambiance très oxydante et à haute température comme les aubes des turbines à gaz exposées à l'oxydation provoquée par les gaz de combustion. C'est pourquoi celles-ci ont besoin d'un niveau de protection suffisant contre la corrosion pour préserver leur intégrité structurale sur le long terme. Il existe une multitude de techniques de dépôt qui continuent à se développer de nos jours. Le choix de la technique la plus appropriée et du matériau déposé dépendra de plusieurs facteurs incluant le coût et l'échelle de production, les propriétés fonctionnelles souhaitées pour le revêtement, la forme du substrat et les constituants élémentaires des deux antagonistes.

Afin d'illustrer ce propos, la Figure II.1 montre par exemple la section transversale d'une pièce de fonte observée au microscope électronique à balayage (MEB) après aluminisation par immersion dans un bain d'aluminium fondu au cours d'un process industriel. On peut voir les différents composés intermétalliques avec différentes interfaces présentes qu'il est crucial de contrôler et caractériser, et ceci jusqu'à l'échelle atomique.

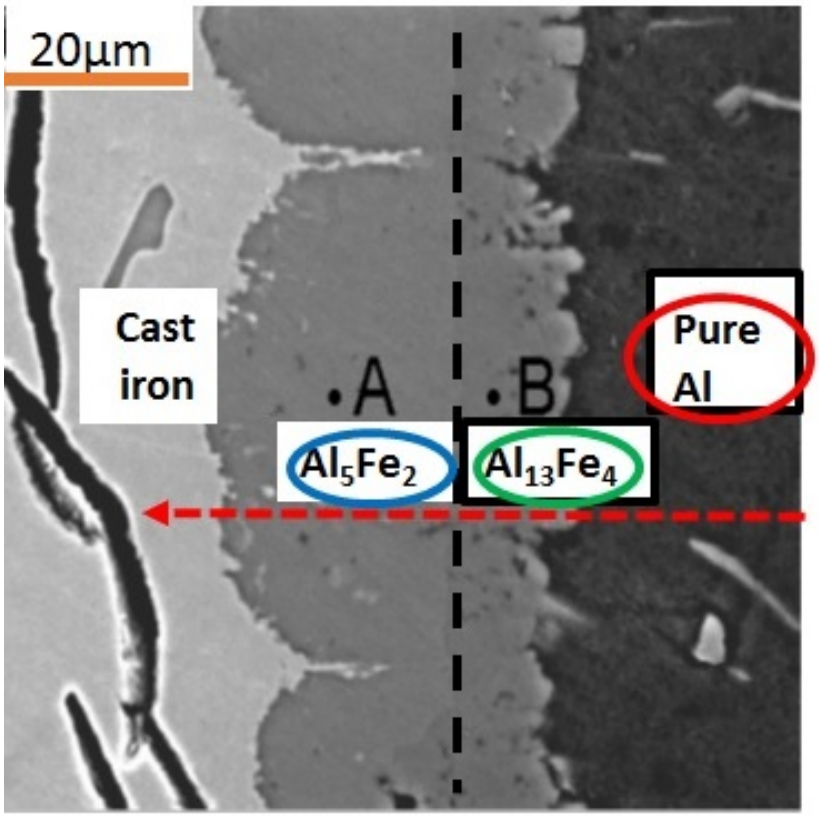



FIGURE *II.1:* Image en microscope électronique à balayage de la section transversale d'un échantillon de fonte après immersion à chaud dans un bain d'aluminium. (SOURCE : Figure extraite et adaptée à partir de la référence [2]).

Nous constatons sur la Figure II.1 que les phases intermétalliques formées entre le bain d'aluminium et la fonte, ainsi que leur séquence d'apparition suivent le diagramme binaire de phase Al-Fe qui est reproduit en Figure II.2 et ici limité à sa partie riche en Al [3, 4]. En partant à droite de Al pur, nous pouvons identifier la formation de plusieurs intermétalliques dont la complexité structurale est décroissante, si l'on considère le nombre d'atomes par maille comme indice de complexité : la phase $Al_{13}Fe_4$ (également utilisée comme particules de renforcement dans les composites à matrice Al [5, 6]), suivie de la phase $Al_5Fe_2$ jusqu'à la fonte. Remarquons que la morphologie des différentes interfaces est variable. La microstructure interfaciale et sa composition dictent les propriétés physiques et chimiques du revêtement. Nous comprenons qu'il est crucial de contrôler et de caractériser jusqu'à l'échelle atomique, les phases intermétalliques et les multiples interfaces formées entre les objets en fonte ou en acier et la couche extérieure en Al, destinée à étendre leur durée de vie.

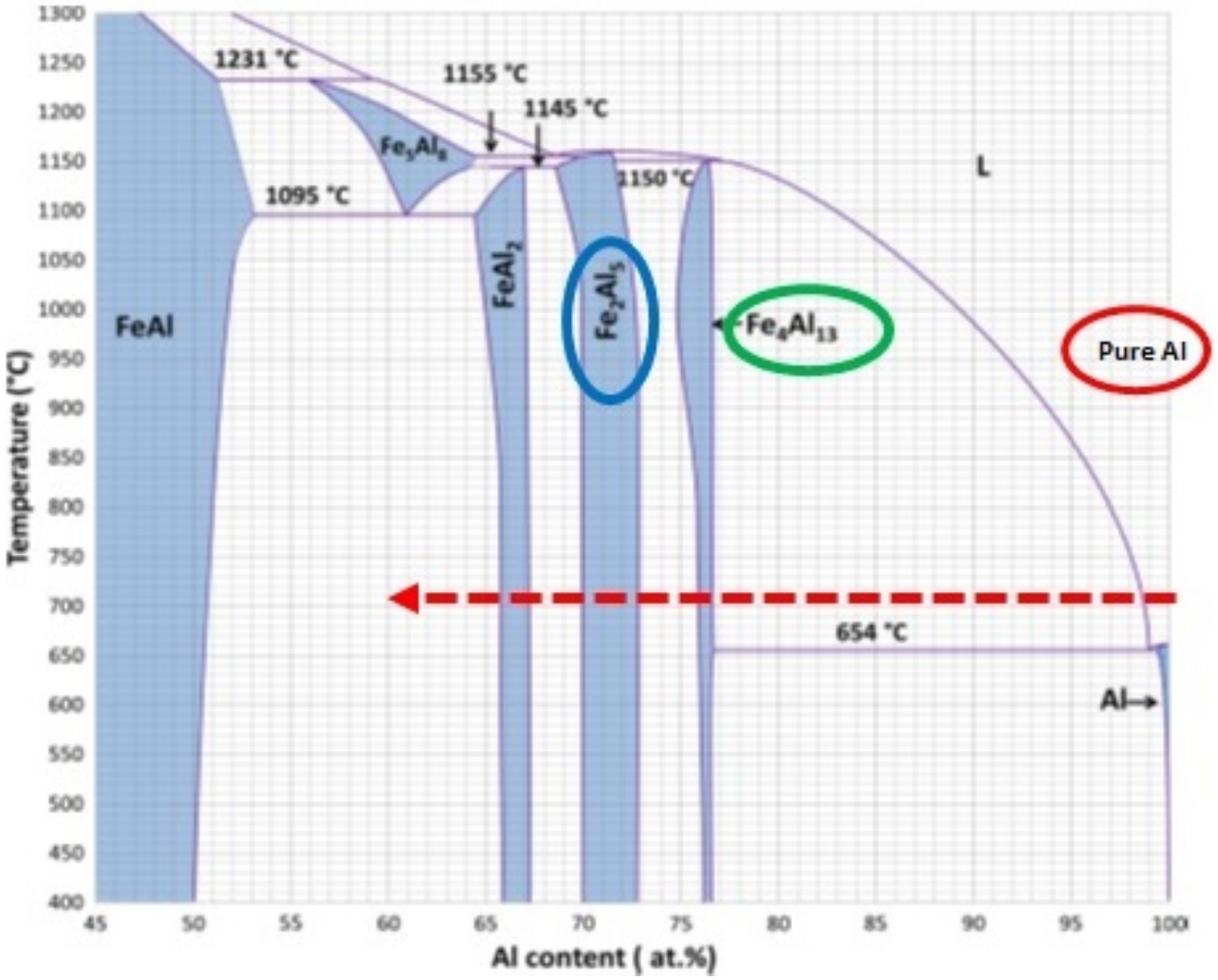



FIGURE *II.2:* Diagramme binaire de phases Al-Fe limité à sa partie riche en aluminium. Source : Ref [4].

Tous ces exemples illustrent l'utilité des revêtements à base d'aluminiures de fer pour différentes applications [7-10]. De plus, ces éléments sont des métaux non critiques et de faible coût.
Réaliser une étude sur les surfaces d'alliages intermétalliques du système binaire Al-Fe se révèle particulièrement prometteur pour élucider les relations éventuelles entre la complexité structurale d'un alliage du type Al-TM (TM : sigle de Transition Metal en anglais) et ses propriétés de surface.

Les alliages métalliques complexes (CMA) font partie des matériaux qui, en tant que films minces, sont caractérisés par leurs propriétés combinatoires uniques, comprenant entre autres une faible adhérence, de faibles conductivités thermique et électrique, une résistance à l'oxydation améliorée par rapport aux intermétalliques classiques et un potentiel en catalyse hétérogène [11]. Ces propriétés trouvent leur origine dans les complexités chimiques et structurelles atypiques qui proviennent de clusters hautement symétriques constituant leur

maille unitaire grande voire géante. Les quasicristaux représentent une sous-classe particulière de CMA sans symétrie de translation en 3D, une structure ordonnée à longue portée avec généralement des symétries de rotation d'ordre 5, 10 ou 12 [12-15]. Leurs multiples combinaisons possibles offrent des perspectives d'innovation importantes par rapport aux matériaux conventionnels et trouvent des applications dans divers domaines industriels (aéronautique, santé, communication, ...). Ces caractéristiques expliquent la croissance continue de l'intérêt de toutes les disciplines relatives aux matériaux pour l'étude des revêtements et des interfaces à base de CMA. Ceci est bien illustré par les développements récents des films minces qui ont intégré des phases CMA Al-Fe [2, 16-19].

Pour protéger des objets de forme complexe avec un revêtement de CMA, le dépôt en phase vapeur de produits chimiques représente une technique idéale. Les travaux récents ont montré la possibilité de faire croître ainsi sur une pièce de fer, la phase intermétallique $Al_{13}Fe_4$, l'un des CMA identifiés pour ses propriétés catalytiques [20]. Une analyse en coupe de la composition chimique du revêtement révèle la présence de phases et de porosités riches en Fe et Al dans de nombreuses interfaces du film. En fonction des conditions de recuit thermique sélectionnées au cours du processus chimique, d'autres aluminiures de fer (y compris des alliages AlFe ou le composé $Al_5Fe_2$ (CMA)) peuvent devenir les phases dominantes à l'intérieur du film mince [16].

En raison de leurs propriétés physiques et mécaniques de volume, les intermétalliques complexes Al-Fe ont également été considérés pour améliorer la barrière thermique d'enrobage. Les dépôts séquentiels de couches d'aluminium pur ou à base de fer par la technique de projection à froid, suivie d'un traitement post-recuit, aboutissent à la formation d'un revêtement multicouche formé de différentes phases intermétalliques. L'alliage d'aluminium avec l'acier inoxydable via la diffusion à l'état solide conduit à la formation de plusieurs phases d'aluminiures de fer comprenant le composé complexe $Al_5Fe_2$ autour des noyaux de particules [17]. Ce revêtement intermétallique multicouche présente des propriétés de barrière thermique similaires à celles actuellement utilisées en basse température pour le moteur diesel à injection [21]. Ici encore, les réactions d'interface sont essentielles pour adapter les propriétés de revêtement composite en résultant.

Pour des procédés de dépôt spécifiques, la formation de composés intermétalliques complexes peut également se produire de manière fortuite à l'interface revêtement-substrat. Pour protéger les pièces en acier et en fonte de l'oxydation et de la corrosion, plusieurs procédés de revêtement ont été développés, notamment physiques [22, 23] ainsi que le dépôt chimique en phase vapeur comme dans le cas de la cémentation en pack [24]. La cémentation en pack est un procédé de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) *in situ* qui est utilisé pour produire des revêtements également résistants à l'usure sur des substrats peu coûteux ou autrement inadéquats. Le pack traditionnel se compose de quatre constituants : le substrat ou les pièces à

revêtir, le maître-alliage c'est-à-dire une poudre du ou des éléments à déposer à la surface des pièces, (telle que Cr et/ou Al, Cr et/ou Si), un halogénure activateur ou énergisant (par exemple NaCl, NaF ou $NH_4Cl$) et une poudre de charge relativement inerte (par exemple $Al_2O_3$ , $SiO_2$, ou SiC). La poudre de maître-alliage, l'halogénure et la charge inerte sont soigneusement mélangés et les pièces à revêtir sont enfouies dans ce mélange dans une cornue résistante à la chaleur. Citons également l'immersion à chaud (670 à 710 °C) dans des bains d'aluminium pur fondu ou d'alliages d'aluminium comme l'ont décrite R. Mola et ses collaborateurs [2, 18, 19]. Dans le cas de l'aluminisation par immersion, une réaction d'interdiffusion a lieu entre le substrat et le métal liquide, ce qui engendre la formation d'un revêtement dont la microstructure se compose de plusieurs couches d'intermétalliques Al-Fe avec différentes interfaces qui *in fine* dictera l'adhérence, la durée de vie et les propriétés mécaniques de la couche mince.

Afin d'obtenir plus d'informations sur la formation des phases de CMA des composés binaires Al-Fe et sur les interfaces associées, avec la matrice environnante, une approche alternative de synthèse et de caractérisation a été envisagée. Ici, nous avons eu recours à l'adsorption sous ultravide d'adatomes Fe *in situ* sur une surface propre de Al(100). Il s'agit d'une étude à la fois nouvelle mais complémentaire, que l'on peut comparer à celle qui a été menée récemment au sein de notre équipe de recherche, à savoir l'adsorption sous ultravide d'adatomes Ir sur une surface propre de Al(100) à une température supérieure à 593 K. [25].
De nombreux travaux ont déjà été réalisés sur ce sujet pour une variété de températures et de taux de couverture [26-28] et sur différents substrats. La croissance de Fe sur les surfaces à faible indice d'aluminium a été étudiée à l'aide de la diffraction d'électrons de faible énergie, la spectroscopie de photoémission induite par des rayons X, la diffusion d'ions à haute énergie, la spectroscopie d'électrons Auger. Le dépôt de 1 à 10 monocouches équivalentes (MLE) de Fe sur le substrat Al(111) à température ambiante et à 473 K entraîne la formation d'une couche superficielle désordonnée accompagnée d'une disparition du cliché de diffraction LEED. Les adatomes Fe diffusent dans le substrat et forment une couche d'alliage amorphe [26]. Pour des couvertures plus élevées, de larges et faibles taches de diffraction suggèrent la formation d'îlots de Fe cc mal ordonné (110). Anderson et Norton ont constaté que le dépôt de Fe sur Al(100) à température ambiante entraîne une perte de netteté du cliché de LEED pour de faibles taux de couverture (moins de 1 MLE) et conduit à la diffusion de Fe pour des couvertures plus élevées [28]. Pendant le dépôt de Fe de 1 à 15 MLE sur les substrats Al(110) et Al(001) à température ambiante, Shivaparan et ses collaborateurs remarquent que les atomes Fe déplacent les atomes Al de leurs positions d'équilibre pour former un mélange de FeAl jusqu'à environ 5 MLE et 9 MLE respectivement par interdiffusion dans les substrats considérés [27]. Le but de cette étude était de caractériser le mode de croissance de films minces de fer sur les surfaces d'aluminium à température ambiante et de proposer un modèle de croissance en observant les possibilités de formation d'une couche épitaxiée ou d'un alliage de surface. Bien qu'un bon accord de réseau existe entre la maille de fer cc et celle des substrats, c'est un mode de croissance

de type Volmer-Weber qui est observé pour une couche de mélange Al-Fe, les atomes Al étant déplacés du substrat par le fer. Une phase plus riche en fer se développe ensuite puis le fer seul couvre la surface.

Parce que cela n'a pas encore fait l'objet d' études précédemment réalisées, nous rapporterons le croissance d'un composé intermétallique binaire Al-Fe riche en Al sur une surface en Al(100). La croissance de cet intermétallique moyennement complexe, l'interface et la surface des structures seront déterminées en utilisant à la fois des méthodes expérimentales et théoriques. Nous démontrerons l'impact de la relation épitaxiale sur la sélection de la phase Al-Fe qui s'est formée. À partir de calculs *ab initio*, la relaxation structurelle et l'énergie de ségrégation seront calculées pour différentes positions de l'atome de Fe dans le substrat Al(100). Nous présenterons les résultats dans la section II. Un modèle d'interface sera proposé en section III. Enfin, l'interface entre le composé binaire Al-Fe et le substrat Al (100) sera caractérisée à l'aide de l'analyse par microscopie électronique en transmission (MET) dans la section IV. Nous donnerons la discussion et les conclusions dans la section V.

# I. Détails expérimentaux et numériques

## I.1. Préparation de l'échantillon Al(100)

Le monocristal d'aluminium a été élaboré dans notre laboratoire par la technique de Czochralski. Il a été orienté par diffraction Laüe en retour et coupé à la scie à fil perpendiculairement à sa direction [100] (Voir Chapitre I, paragraphe I). La surface Al(100) a été polie avec une suspension diamantée jusqu'à la granulométrie de 0.25$\mu$m puis préparée sous ultravide (pression de base inférieure à $10^{-10}$ mbar) avant chaque nouveau dépôt par des cycles répétés de bombardement ionique à température ambiante avec $Ar^+$ (1.5 keV, 15 min) suivie de recuit à 773 K pendant 15 min. Les températures des échantillons ont été contrôlées à l'aide d'un pyromètre optique infrarouge avec une émissivité fixée à 0.1 et également avec un thermocouple de type K fixé sur le manipulateur à une position proche de celle de la plaque support de l'échantillon. Les films minces de Fe ont été réalisés à différentes couvertures (0.67 à 12 MLE) et à différentes températures du substrat (300 à 793 K), grâce à un évaporateur à faisceau d'électrons utilisant une tige de fer de haute pureté (99.99+ % at.).

## I.2. Calibration des dépôts de fer sur le substrat Ag(111)

La vitesse de dépôt a été calibrée à température ambiante par dosage de Fe sur un substrat de Ag(111) sous ultra-vide avec une pression de dépôt de $7.10^{-10}$ mbar. La surface Ag(111) est préparée par des cycles débutant par un bombardement ($Ar^+$, 1,5 keV, $7.10^{-6}$ mbar) suivi d'un

recuit (740 K, $5.7.10^{-10}$ mbar). Cette calibration a consisté en la mesure du taux de couverture c'est-à-dire de l'aire fractionnaire de substrat recouverte par le fer pendant une durée donnée (30 s), utilisant un suivi par microscopie à effet tunnel (STM) pour les dépôts successifs de fer considérés, comme le montre l'image centrale en couleur de la Figure II.3.

Les éléments Fe et Ag ne sont pas miscibles et ne forment pas de composés de surface. La quantité de Fe déposée est donnée en monocouche équivalente (MLE) où 1 MLE est définie comme l'exposition au Fe nécessaire pour obtenir une monocouche complète sur Ag(111) à température ambiante. La vitesse de dépôt a été estimée à $2.2\times10^{-2}$ ML.s$^{-1}$ (soit 0.67 ML de fer en 30s). Après dépôt de fer, la surface Ag(111) présente de grandes terrasses séparées par des marches de hauteur 0.24 nm correspondant à la distance interréticulaire $d_{111}$ du réseau Ag cfc (Voir Figure II.4. L'image centrale en couleur que nous avons obtenue et visible sur la Figure II.3, atteste que pour de faibles taux de couverture, une adsorption préférentielle des adatomes Fe existe en bord de marche.

La croissance du fer sur la surface propre Ag(111) a été étudiée par F. Büchner [29] et nous nous sommes reportés à ses travaux. Des dépôts successifs de Fe de 0.05 à 10.3 ML avec des investigations microscopiques intermédiaires ont été effectués. Deux des micrographies STM correspondantes et réalisées par cet auteur sont présentées en noir et blanc dans la Figure II.3. Pour les couvertures de Fe plus importantes non représentées ici, les images STM révèlent, toujours selon les observations de Büchner, que les marches de Ag(111) sont décorées d'îlots de Fe en trois dimensions ce qui est totalement confirmé par nos propres résultats. Les mesures qu'il a effectuées montrent que ces îlots présentent une hauteur apparente comprise entre 0.4 et 0.8 nm et un diamètre de l'ordre de 3.5 nm. Cette observation est typique du mode de croissance Volmer – Weber. La formation d'amas de Fe tridimensionnels peut être interprétée comme étant due à la discordance substantielle du réseau de 15% avec la surface Ag(111). Nous avons procédé à des seuillages successifs sur nos images STM pour connaître le pourcentage de couverture par les îlots en 3D qui se sont formés pendant une durée donnée. Nous avons conclu qu'en 45 s, nous avions déposé $1.0\pm0.1$ monocouche de fer sur notre substrat.

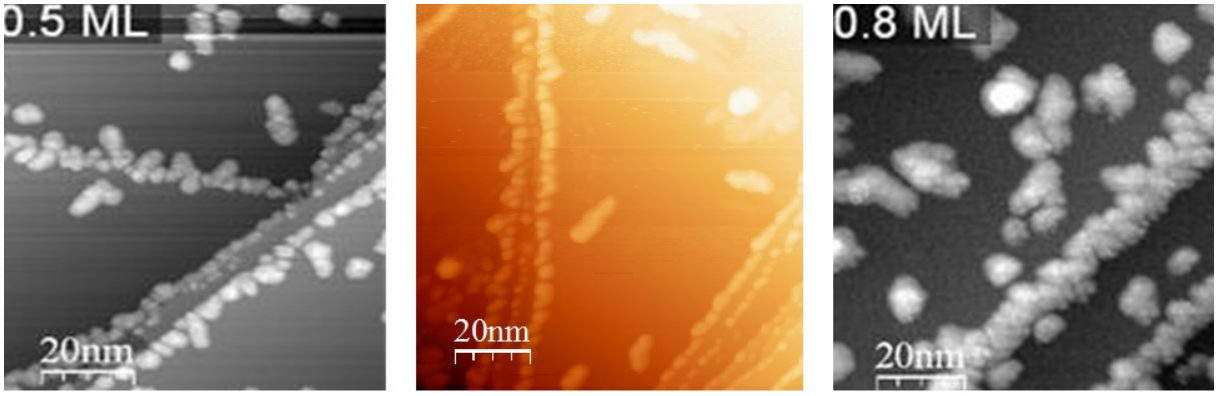



FIGURE *II.3:* Images de microscopie à effet tunnel (100 nm×100 nm) acquises après différents dosages de fer sur le substrat Ag(111).
A gauche et à droite, images obtenues par Büchner et al. [29]. Conditions tunnel : 100 pA, -287 mV ; 50 pA, -212 mV.
Au centre : image obtenue au laboratoire pour un dosage de 30 s. Conditions tunnel : 100 pA, 1,1 V.

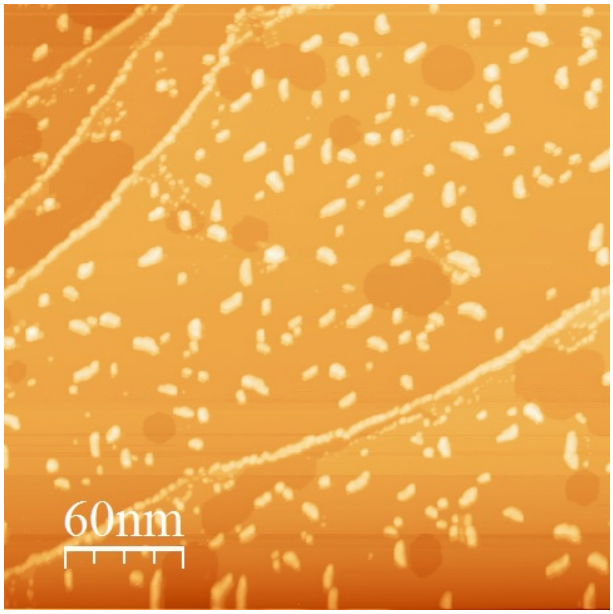



FIGURE *II.4:* Image de microscopie à effet tunnel (300 nm×300 nm) acquise après dosage de fer sur le substrat Ag(111) pendant 30 s. Conditions tunnel : 100 pA, 1.5 V.

Compte tenu du fait que les atomes de Fe heurtent statistiquement la surface, mais s'agglomèrent en bord de marche, il faut en conclure que la longueur de diffusion des adatomes de fer dépasse la largeur des terrasses. Sur les marches, on observe des branches principalement parallèles aux marches, tandis que les îlots sur les terrasses apparaissent élongués avec trois orientations privilégiées en accord avec la symétrie du substrat. Il est bien connu qu'à température ambiante, une croissance dendritique n'est pas réalisable et les îlots fractals présentant la forme mentionnée pourraient évoluer. Cela peut être compris comme le résultat de la différence

énergétique entre l'énergie de liaison atome-atome dans les îlots et l'énergie de déformation due à la discordance des distances interatomiques entre le fer et l'argent (elles sont environ 15 % plus courtes dans Fe que dans Ag). Pour des couvertures de Fe encore plus élevées (non présentées ici) la surface Ag(111) est complètement recouverte par des îlots de Fe, c'est-à-dire qu'il n'y a pas d'espace libre pour permettre une libération supplémentaire de la contrainte latérale. Comme conséquence, les îlots de Fe peuvent simplement croître en hauteur, ce qui conduit à des hauteurs jusqu'à 2 nm. Les positions des atomes adsorbés sont alors causées par des sites d'adsorption énergétiquement favorables. Dans le cas de Fe sur Ag(111), un mélange de Fe avec la surface Ag proche des marches est également susceptible de contribuer à la disposition observée des îlots 3D. En augmentant successivement la quantité de Fe déposée, F. Büchner a constaté qu' un nombre croissant d'îlots tridimensionnels dont la taille augmente régulièrement est présent sur les terrasses. Les îlots distribués sur les terrasses pour 0.50 MLE présentent une hauteur apparente allant jusqu'à 0.8 nm, ce qui ressemble beaucoup à la hauteur maximale observée pour les clusters sur les marches.
Fait intéressant, Morgenstern et ses collaborateurs [30] ont étudié la croissance de Co sur Ag (111) jusqu'à une couverture de 0.50 MLE et ont constaté que la hauteur de ces îlots Co équivaut également à la hauteur apparente maximale de 0.80 nm, qu'ils ont identifiée avec quatre couches de cobalt. Co, en tant qu'élément voisin de Fe dans le tableau périodique, a une constante de réseau presque identique au fer. De ce fait et de l'observation des images STM montrant que les diverses hauteurs apparentes des îlots Fe au sein des clusters étaient principalement des multiples de 0.2 nm, nous pouvons conclure que la hauteur d'une seule couche Fe est de 0.2 nm. Par conséquent, le nombre local de couches de Fe peut être estimé en divisant la hauteur apparente par 0.2 nm.

Nous avons complété ces expériences de calibration par spectroscopie de photoélectrons X (XPS) avec une source $K_\alpha$ de Mg (1253.6 eV). Les spectres ont été enregistrés après dépôt de fer sur Ag(111) à 323 K durant 30 s (source Fe : $I_{Filament}$ = 7.8 A ; Energie = 1 keV ; $I_{Emission}$ = 8.5 mA) afin de vérifier la propreté du dépôt de fer sur Ag(111). Les résultats sont présentés plus loin.

## I.3. Analyse et caractérisation expérimentales lors du dépôt de fer sur l'échantillon Al(100)

Les images STM et les clichés de LEED ont été enregistrés à 300 K, en tenant compte de la température du substrat $T_{sub}$ lors de sa préparation et des différentes couvertures en Fe.

Afin de réaliser une analyse complète de l'interface en coupe transversale, une lamelle transparente aux électrons a été préparée par Faisceau d'Ions Focalisé - Microscopie Electronique à Balayage (Focus Ion Beam- Scanning Electron Microscopy noté FIB-SEM). Avant la préparation

de cette lame et son exposition à l'air, l'échantillon a été recouvert avec 10 MLE de Fe déposés à 573 K. Les différentes structures de l'interface ont été analysées par Microscopie électronique en transmission haute résolution (HRTEM), transmission par balayage en champ clair (BF-STEM) et diffraction d'électrons en zone sélectionnée (SAED). Un profil de profondeur de composition chimique de la lame a été obtenu par spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDXS). Les résultats seront discutés en section II.

### I.4. Simulations numériques

Les calculs de structure électronique ont été effectués au laboratoire par E. Gaudry, en utilisant le Plane-Wave Vienna *ab initio* Simulation Package (VASP) [31-34]. Nous avons appliqué la méthode des ondes augmentées polarisées en spin (PAW) [35, 36] dans l'approximation de gradient généralisé (GGA-PBE) [37, 38] pour décrire les interactions entre les électrons de valence et le noyau ionique. Nous avons considéré les valences atomiques comme $3s^2 3p^1$ (Al) et $4s^1 3d^7$ (Fe). Les énergies totales ont été minimisées jusqu'à ce que les différences d'énergies soient inférieures à $10^{-6}$ eV entre deux cycles électroniques lors des optimisations structurelles. Les structures atomiques ont été relaxées en utilisant l'algorithme de gradient conjugué Hellmann-Feynman avec des forces aussi faibles que 0.03 eV/Å. Les structures ont été tracées en utilisant le logiciel VESTA [39]. Les "slabs" du matériau ont été construits à partir de la structure relaxée en volume de Al *cfc*. Le paramètre de maille Al calculé (4.04 Å) a été trouvé en excellent accord avec les données expérimentales rapportées (4.05 Å) [40]. Les calculs de paramètres des slabs ont été effectués en utilisant une énergie de coupure de 450 eV ($E_{cut}$) et une grille de points k centrée en Γ 15×15×1 générée selon le schéma de Monkhorst-Pack [41]. Pour compléter les mesures XPS, les énergies de liaison des niveaux de cœur ont fait l'objet d'une simulation en DFT. L'énergie de liaison des électrons du noyau ($E_{CL}$) est calculée comme la différence d'énergie entre deux calculs séparés dans la DFT [42]. Le premier calcul est un calcul fonctionnel de densité standard dans lequel le nombre d'électrons du cœur correspond à l'état fondamental non excité [$E(n_c)$]. Dans le deuxième calcul, un électron est retiré du noyau d'un atome particulier et ajouté à la bande de valence ou de conduction [$E(n_{c-1})$]. La différence d'énergie est une mesure de l'énergie de liaison du niveau de cœur déterminée expérimentalement $E_{CL}$ = E ($n_{c-1}$)- E($n_c$).

## II. Résultats

### II.1. Dépôt de fer à température inférieure à 593 K sur le substrat Al(100)

Avant l'adsorption des atomes de fer sur le substrat Al(100), un cliché de LEED (1×1) de la surface nue Al(100) a été obtenu à température ambiante (Voir Figure II.5 (a)). Il correspond dans l'espace réel à une maille élémentaire carrée en surface dont le paramètre est égal à $a$ = 2.86Å ($\sqrt{2}$ fois plus petit que le paramètre de maille de la structure cristalline *cfc* de l'élément

aluminium (4.05 Å)). Lors de dosages successifs du fer à 300 K$\leq T_{sub} <$ 593 K, le cliché de LEED initial disparaît progressivement. Des taches larges et peu intenses se forment et un fond diffus apparaît (Voir Figure II.5 (b)). Il s'agit de la signature d'un désordre consécutif au dosage de fer sur Al(100) dans cette gamme de températures.

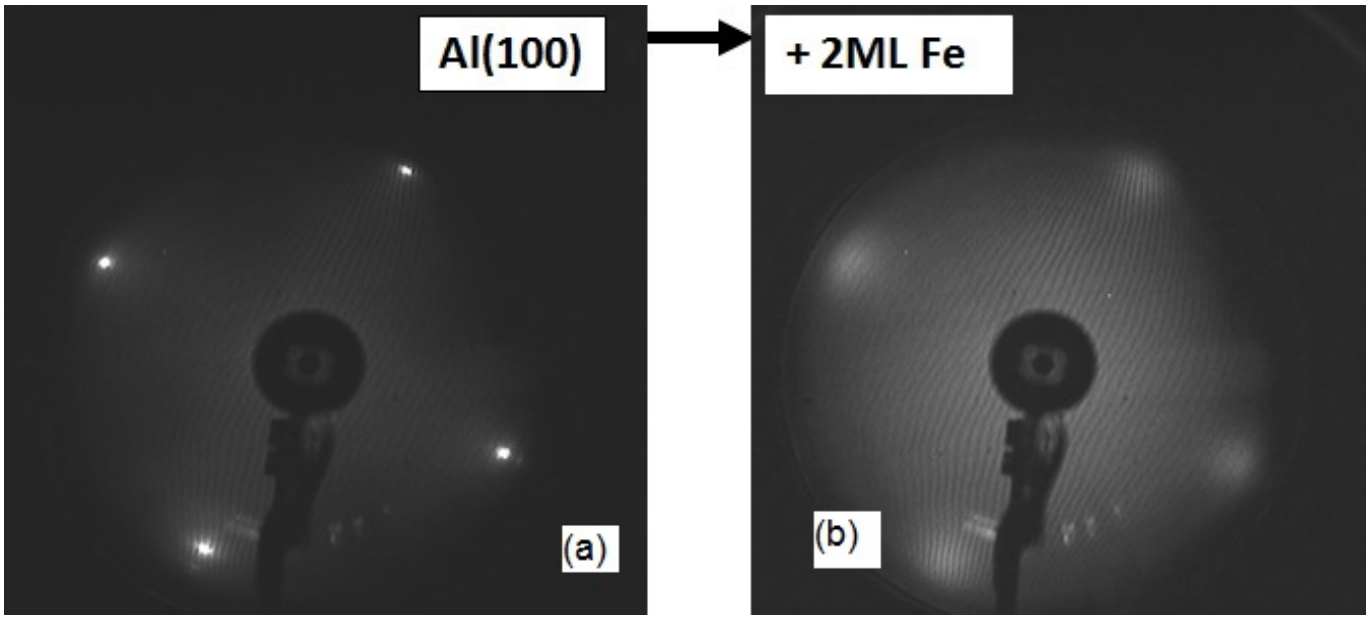



FIGURE *II.5:* Clichés LEED à 50 eV obtenus avant (a) et après (b) dosage de 2 MLE de Fer sur le substrat Al(100) à température ambiante.

## II.2. Dépôt de fer à 593 K sur le substrat Al(100)

Après un dépôt de 2 MLE Fe sur le substrat Al(100) à $T_{sub} \geq$ 593 K, des taches de diffraction supplémentaires par rapport au cliché de LEED de la surface Al(100) nue vu précédemment (Figure II.5 (a)) sont observées ainsi que l'indique la Figure II.6 (partie gauche).

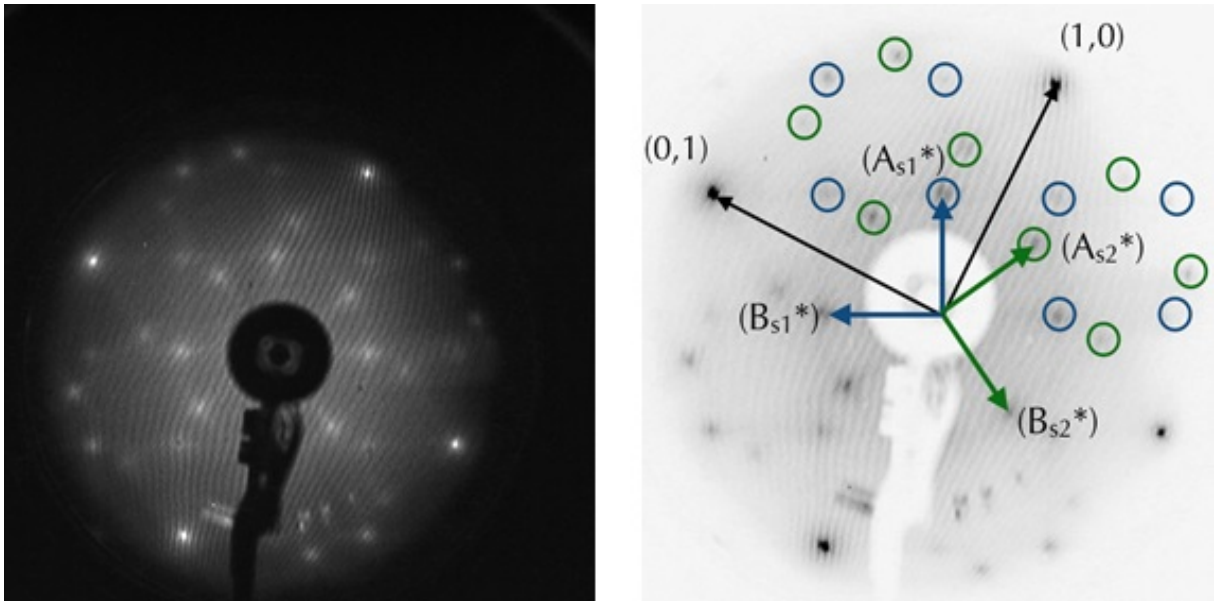



FIGURE *II.6:* (A gauche) Cliché de LEED obtenu à 50 eV après dosage de 2 MLE de fer sur Al(100) chauffé à 593 K. (A droite) Même cliché de LEED (en couleurs inversées) où les flèches noires indiquent le réseau réciproque Al(100). Les cercles bleus et verts précisent les deux domaines rotationnels de la phase $(\sqrt{5} \times \sqrt{5})$R26.6°.

Ce cliché de LEED présente une similitude avec celui du composé $Al_9Ir_2$ obtenu par dosage d'iridium sur le substrat Al(100) (Voir Figure II.7) [25].

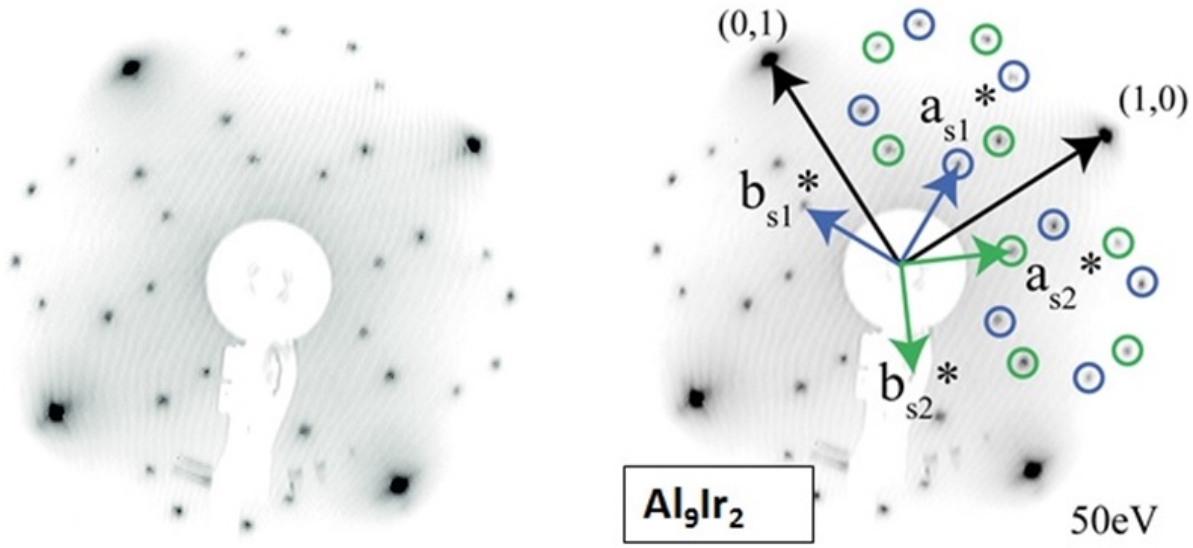



FIGURE *II.7:* Cliché LEED à 50 eV (en couleurs inverses pour la clarté) obtenu après dosage de 2 MLE Ir sur Al(100) chauffé à 593 K. Les flèches noires indiquent le réseau réciproque Al(100). Les cercles bleus et verts précisent les deux domaines rotationnels de la phase $(\sqrt{5} \times \sqrt{5})$R26.6°.

Notons que des clichés LEED similaires à celui de la Figure II.6 (partie gauche) ont été

obtenus lorsque Fe est déposé à $T_{sub} = 300\,K$ suivi d'un recuit ultérieur à des températures comprises entre 593 K et 793 K. Ainsi, nous pouvons affirmer que la formation de la nouvelle phase est un processus activé thermiquement et est stable jusqu'à 793 K, qui est la température de recuit la plus élevée que nous puissions atteindre pour préparer le substrat Al(100) avant dégradation de la surface et fusion du matériau.

Ces clichés LEED peuvent être interprétés comme présentant deux domaines rotationnels d'une phase $(\sqrt{5} \times \sqrt{5})R26.6^\circ$ conduisant aux taches fines cerclées en bleu et vert sur la Figure II.6 (partie droite). Les deux domaines sont miroir-symétriques par rapport à la direction [011] du substrat. Les deux domaines ont des distributions égales en surface car leurs intensités ponctuelles respectives sont qualitativement comparables.

La Figure II.8 (A) donne l'image STM correspondante à grande échelle (30 nm$\times$30 nm). La surface présente une morphologie de marches et de terrasses. À partir de cette image STM haute résolution et de la transformée de Fourier calculée (voir en médaillon sur la Figure II.8 (A)), un tracé de profil indique la présence de terrasses qui apparaissent atomiquement plates et bien ordonnées. Au contraire, les bords des marches sont décorés par des amas atomiques de diverses tailles et hauteurs (points brillants sur l'image) qui conduisent à un degré de désordre relativement élevé.

À partir des mesures qualitatives que nous avons réalisées en XPS, nous avons la confirmation que ces clusters ne peuvent pas être associés à des impuretés extrinsèques, car seuls Al et Fe ont pu être détectés. Au lieu de cela, nous dirons qu'ils proviennent probablement d'une structure désordonnée également manifestée pour les faibles intensités dans le cliché de LEED $(\sqrt{5} \times \sqrt{5})R26.6^\circ$. Les observations STM (absence de nano-îlots dispersés, largeur de terrasses) suggèrent la croissance d'un alliage de surface Al-Fe par opposition à un film mince de recouvrement en Fe. Cela sera confirmé par les mesures quantitatives de XPS pratiquées à la suite et par les calculs *ab initio* menés au sein de notre laboratoire. Les images STM en résolution atomique données dans la Figure II.8 confirment la présence de deux domaines tournés de $\pm 26.6^\circ$ par rapport à la direction [011] du substrat. Chaque domaine présente une maille carrée élémentaire en surface indiquée par des carrés blancs sur les Figures II.8 (B et C)). Cette maille élémentaire est caractérisée par un paramètre de maille égal à 6.3$\pm$0.3 Å, valeur numérique confirmée par le cliché LEED. Elle est égale à $\sqrt{5}$ fois le paramètre de réseau de surface Al (100) ($a$ = 2.86 Å).

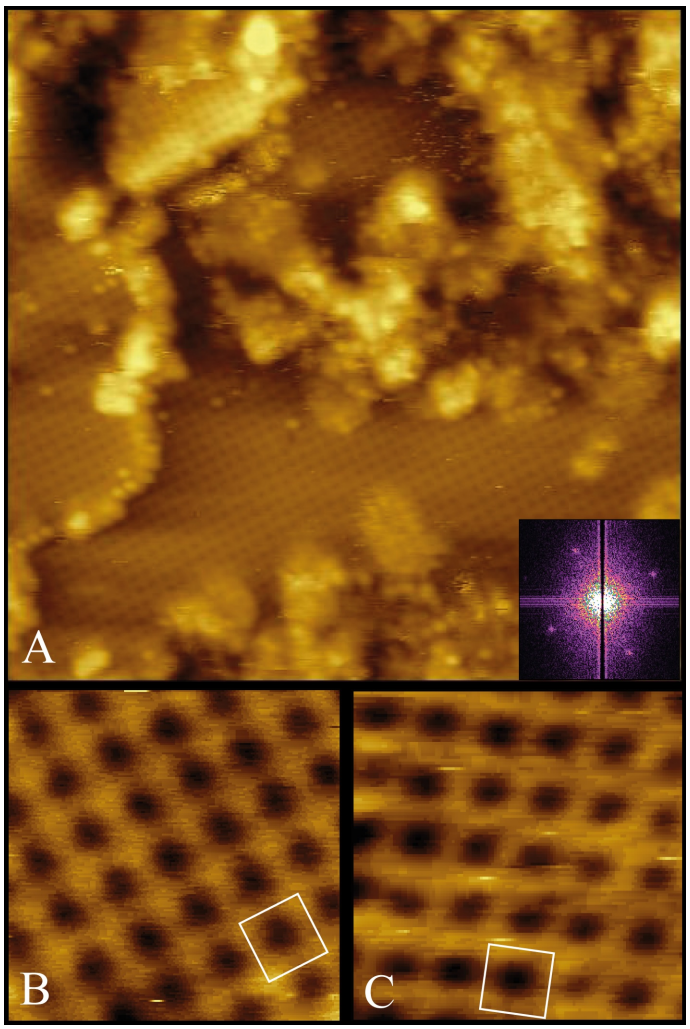



FIGURE *II.8:* (A) Image STM ($V_t$ = -2V ; $I_t$ = 0.1 nA) de haute résolution (30 nm×30 nm) obtenue après dosage de 2 MLE de Fe sur le substrat Al(100) chauffé à 593 K. Sur les terrasses existe un haut degré d'ordre conduisant à la bonne définition de l'image et de la transformée de Fourier visible en vignette. (B-C) Les images STM (3 nm×3 nm) mettent en évidence les deux domaines de la phase $(\sqrt{5} \times \sqrt{5})$R26.6° pour les conditions tunnel ($V_t$ = 2V ; $I_t$ = 0.1 nA). Les carrés blancs illustrent la maille élémentaire de la nouvelle phase.

Suite à la caractérisation structurale de surface du film mince, la composition chimique de la surface a été étudiée en utilisant les spectres XPS en fonction de la couverture de Fe jusqu'à 12 MLE pour $T_{sub}$= 593 K. La Figure II.9 montre le pourcentage atomique d'aluminium en fonction de la couverture de Fe jusqu'à 12 MLE. Ce pourcentage est déduit à partir des intensités intégrées des spectres des niveaux de cœur Al 2*p* et Fe 3*p* (Voir Figure II.11 (A et B)). Jusqu'à 2 MLE, la concentration d'aluminium diminue avec l'augmentation de l'exposition au fer. Pour 3 MLE et plus, la concentration atomique en Al reste constante à 80% at. (20% at. Fe). Ce résultat implique la formation d'un film binaire Al-Fe qui a une épaisseur supérieure à la profondeur d'analyse sondée par XPS. Selon Simensen et al. [43], cette stœchiométrie correspond à la phase intermétallique $Al_9Fe_2$, l'un des composés métastables les plus riches en aluminium parmi les binaires

Al-Fe connus. Compte tenu des incertitudes associées aux mesures en XPS (±5% at.), nous avons pris en considération les composés $Al_{13}Fe_4$ (avec 76% at. Al) ou $Al_6Fe$ (avec 85% at. Al).

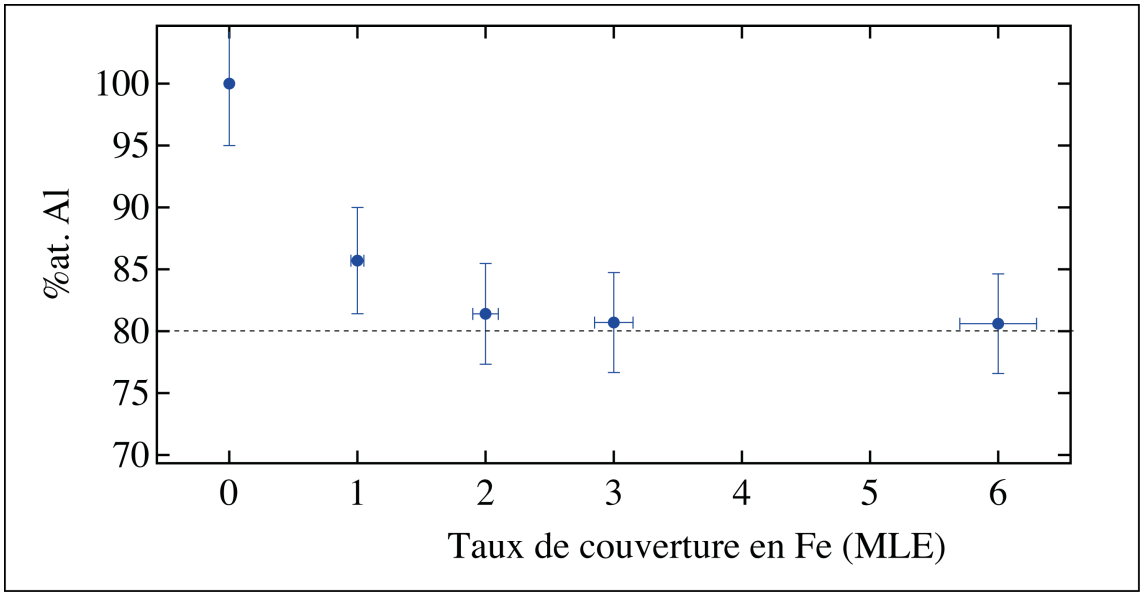



FIGURE *II.9:* Evolution de la concentration atomique d'aluminium mesurée en XPS en fonction de la couverture en MLE de fer. ($T_{sub}$ = 593 K)

Cependant, $Al_9Fe_2$ est le seul intermétallique Al-Fe avec des paramètres de réseau correspondant à ceux de la phase $(\sqrt{5} \times \sqrt{5})R26.6°$. En effet, le composé monoclinique $Al_9Fe_2$ cristallise dans le groupe d'espace $P2_1/a$, P2/a ou P1a avec les paramètres de maille suivants : a($Al_9Fe_2$) = 8.69 Å, b($Al_9Fe_2$) = 6.35 Å, c($Al_9Fe_2$) = 6.32 Å et $\beta$($Al_9Fe_2$) = 93.4 ° [43]. Dans la réf. [43], une analyse quantitative des diagrammes de diffraction combinée avec la stœchiométrie du composé a conduit à la conclusion que la phase $Al_9Fe_2$ est isomorphe au composé $Al_9Co_2$ (groupe d'espace $P2_1/c$) qui est considéré comme un CMA de faible complexité [44]. Une isomorphie similaire est trouvée entre les structures monocliniques $Al_{13}Fe_4$ et $Al_{13}Co_4$. Par souci de comparaison avec les travaux connexes précédents sur $Al_9TM_2$ (TM = Ir, Co) [25,45], nous avons reconsidéré la structure comme suit : a($Al_9Fe_2$) = 6.32 Å, b($Al_9Fe_2$) = 6.35 Å, c($Al_9Fe_2$) = 8.69 Å et $\beta$($Al_9Fe_2$) = 93.4 °. Etant entendu qu'une résolution structurale précise fait encore défaut pour cette phase $Al_9Fe_2$, cette hypothèse nous permet de décrire le composé intermétallique $Al_9Fe_2$ dans le groupe d'espace $P2_1/c$. Comme le montre la Figure II.10 (A), la structure atomique peut être vue comme un empilement de deux couches atomiques alternées le long de l'axe c : une couche presque plate (type F pour "Flat" en anglais) contenant 5 atomes Al par maille élémentaire et une couche plus corruguée (type P pour "Puckered" en anglais) contenant 4 atomes Al et 2 atomes Fe par maille élémentaire.

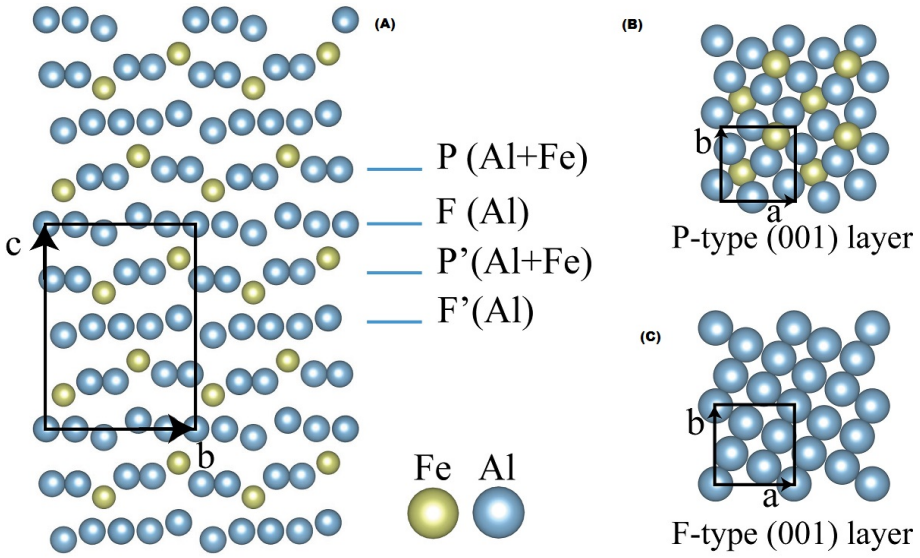



FIGURE *II.10:* (A) Représentation de la structure cristalline $Al_9Fe_2$ en tant que séquence de couches alternées planes de Al (F, F') et corruguées de Al + Fe (P, P') le long de l'axe *c*. L'angle formé par les axes *a* et *c* est de 93.4°. (B) et (C) Les couches de type P et F (001) sont représentées perpendiculairement à la direction [001].

Les atomes Al sur chaque plan F et F' forment des arrangements quasicarrés. A cause de la rugosité des plans d'aluminium pur de $Al_9Fe_2$ d'une part et du fait que les paramètres b et c ne sont pas strictement égaux d'autre part, ces quasicarrés ne sont pas localement superposables à un plan d'aluminium pur constituant le substrat Al(100). Autrement dit, ces couches sont structurellement similaires au plan Al(100), mais avec une corrugation (voir Figure II.10 (A). Pour un plan F ou F' ("Flat") donné, tous les carrés sont alignés dans la même direction et tournés de 26.6 ($\pm$0.5°) par rapport à la direction de la maille élémentaire $Al_9Fe_2$ [100]. Ces deux orientations spécifiques des motifs carrés proviennent d'opérations de symétrie (axe hélicoïdal $2_1$1 le long de *b* ou une opération de glissement le long de l'axe *c*) qui concernent F et F'.
En ce qui concerne les couches corruguées P et P', les atomes Al et Fe qui les composent ne sont pas localement superposables au sein d'une même maille élémentaire, comme le montre la Figure II.10 (A).

En plus de la composition chimique, l'analyse des spectres XPS des niveaux de cœur des éléments peut fournir des informations sur les liaisons locales relatives à l'environnement des éléments (Voir Figure II.11 (A et B)). L'énergie de liaison du niveau de cœur Al 2*p* est mesurée à 72.70$\pm$0.05 eV après dosage de 2 MLE Fe à température ambiante, soit avec un décalage chimique de 0.15 eV par rapport à l'état métallique rapporté pour Al(100) nu (72.85 eV) [46]. Lors de la formation de l'intermétallique $Al_9Fe_2$, l'énergie de liaison diminue encore jusqu'à 72.60 eV (Voir Figure II.11 (A)). Concernant le niveau de cœur Fe 3*p*, un décalage chimique de 0.20 eV est mesuré entre 2 MLE de Fe déposé à 300 K (53.05 eV) et après recuit à 593 K (53.25 eV) (Voir Figure II.11 (B)).

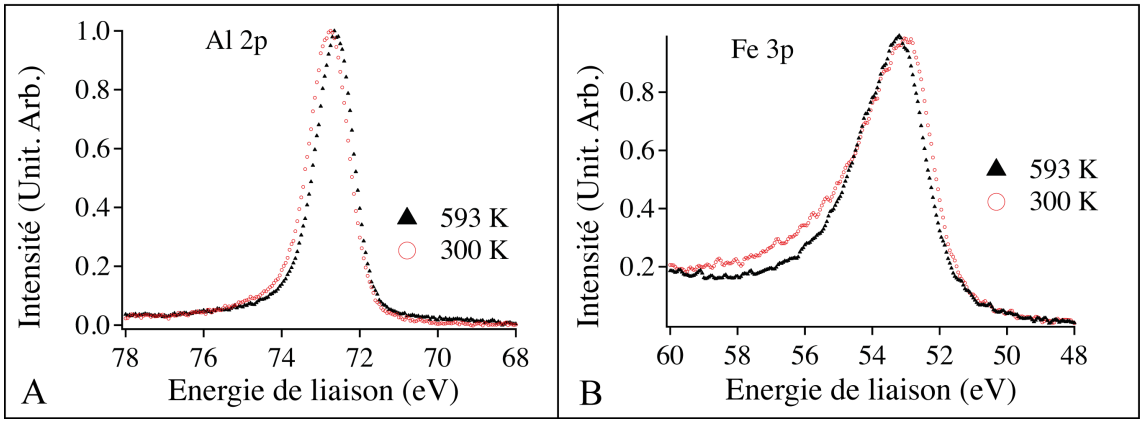



FIGURE *II.11:* (A-B) Spectres des niveaux de cœur Al 2*p* et Fe 3*p* obtenus après dosage de 2 MLE de Fe à 300 K et 593 K avec mise en évidence des décalages subis par les énergies de liaison correspondantes.

Pour un dépôt à température ambiante, le léger décalage évalué à 0.15 eV du niveau de cœur de Al 2*p* indique un environnement Al différent de celui d'une surface Al(100) nue. Ceci est accrédité par l'absence d'un cliché de LEED qui suggèrerait une surface désordonnée pour des dosages de fer supérieurs à 2 MLE. Dans ces conditions de dosage, la concentration en Fe dans la région proche de la surface serait plus élevée qu'après recuit à 593 K, et le système ressemble à un film mince désordonné riche en Fe. L'énergie de liaison est alors comparable à celles rapportées pour l'état métallique Fe [47, 48]. Lors du dosage avec $T_{sub}$ = 593 K, l'augmentation de la diffusion des adatomes de fer dans le substrat se traduit par une concentration de Fe plus diluée dans la région proche de la surface, partant ainsi de l'image d'une couche mince riche en fer. À partir de travaux antérieurs sur les composés intermétalliques aluminium-métal de transition (Al-TM) [45, 49], les transferts de charge et les interactions de type covalent entre les atomes de Al et de Fe sont attendues pour les alliages métalliques complexes et expliqueraient l'énergie de liaison plus élevée du niveau de cœur Fe 3*p*. De plus, l'énergie de liaison du niveau de cœur (calculée par E. Gaudry) pour le volume de $Al_9Fe_2$ est également décalée vers les énergies de liaison supérieures par rapport au Fe cc avec une différence d'énergie de 0.42 eV. [50]

Contrairement aux calculs, la structure du Fe déposé à 300 K n'est pas à proprement parler un Fe cc et cela pourrait expliquer le plus grand écart observé entre les décalages de niveaux de cœur calculés et mesurés. Une caractéristique intéressante réside dans les formes de niveaux de cœur qui sont plus asymétriques vers les énergies de liaison plus élevées à 300 K qu'à 593 K. Cette asymétrie provient de l'excitation de paires électron-trou au-dessus du niveau de Fermi lors de la formation du trou de cœur, la probabilité de ce processus diminuant avec l'énergie de la paire électron-trou [51]. Par conséquent, l'asymétrie réduite pour les spectres du niveau de cœur Fe 3*p* de l'intermétallique $Al_9Fe_2$ reflète une réduction de la densité des états électroniques

(DOS, acronyme de density of states en anglais) souvent observée dans les CMA [52, 53] et présent dans $Al_9Co_2$ [45]. Cette réduction de la DOS est confirmée par des calculs *ab initio* qui mettent également en évidence la présence d'un pseudo-gap au-dessus du niveau de Fermi, comme nous le verrons dans le paragraphe suivant.

# III. Calculs *ab initio*

Suite à ces observations expérimentales, la stabilité structurelle, l'énergie de ségrégation et l'éventuel modèle interfacial Al-Fe/Al ont été étudiés à l'aide de calculs *ab initio* réalisés par E. Gaudry, au sein de notre équipe de recherche.

## III.1. Relaxations structurelles

À cette fin, la première étape consiste à déterminer la relaxation structurelle et l'énergie de ségrégation pour différentes profondeurs d'un atome de Fe (en substitution d'un atome d'Al) dans l'échantillon Al(100). Ainsi, un slab de 19 couches a été construit avec 7 couches inférieures fixes et 12 couches autorisées à se relaxer (à noter que les paramètres supercellulaires de ce bloc sont fixes et seule la relaxation atomique se produit). Ce bloc a été utilisé pour modéliser l'interface matrice intermétallique-Al qui est le deuxième objectif ici. Un plan corrugué de $Al_9Fe_2$ a été positionné sur la surface Al(100) et enterré dans la région de sous-surface pour évaluer la stabilité structurelle de ce plan lors de la relaxation et pour obtenir l'énergie de ségrégation associée. En raison de la commensurabilité entre les deux antagonistes, une maille élémentaire de surface $(\sqrt{5} \times \sqrt{5})R26.6°$ a été considérée pour la structure cubique à faces centrées Al (5a/2 = 6.38 Å), c'est-à-dire une cellule élémentaire de surface carrée avec un désaccord de réseau inférieur à 1%.

Des relaxations structurelles (modifications possibles de la position des atomes si l'on est en mode relaxé) ont été calculées pour le slab contenant un atome de Fe en substitution d'un atome Al dans une couche notée (S-i). La notation S (correspondant à i = 0) représente le plan de la surface Al(100) alors que (S-i) correspond à la i-ème couche sous la couche superficielle S. Les résultats rapportés sur la Figure II.12 (A, en haut) affichent la différence entre la coordonnée verticale z de l'atome Fe ($z_{Fe}$) et celle du plan Al ($z_{Alplane}$) dans lequel la substitution se produit, en fonction de la position (S-i) de l'atome de Fe dans le massif Al. Lorsqu'il est situé en S, l'atome de Fe se relaxe vers l'intérieur avec un décalage de 1.16 Å sous le plan de surface. Les calculs démontrent clairement un déplacement z presque nul lorsque l'atome Fe occupe la position (S-i) avec i$\geq$2 couches. Cela indique que l'atome Fe reste à la même hauteur que les atomes Al voisins, c'est-à-dire dans le plan moyen global. Dans ce dernier cas, la distance atomique Al-Fe affichée sur la Figure II.12 (A, en bas) est égale à 2.73 Å correspondant à la somme des rayons

atomiques des deux éléments ($r_{Al}$ = 143 pm et $r_{Fe}$ = 130 pm).

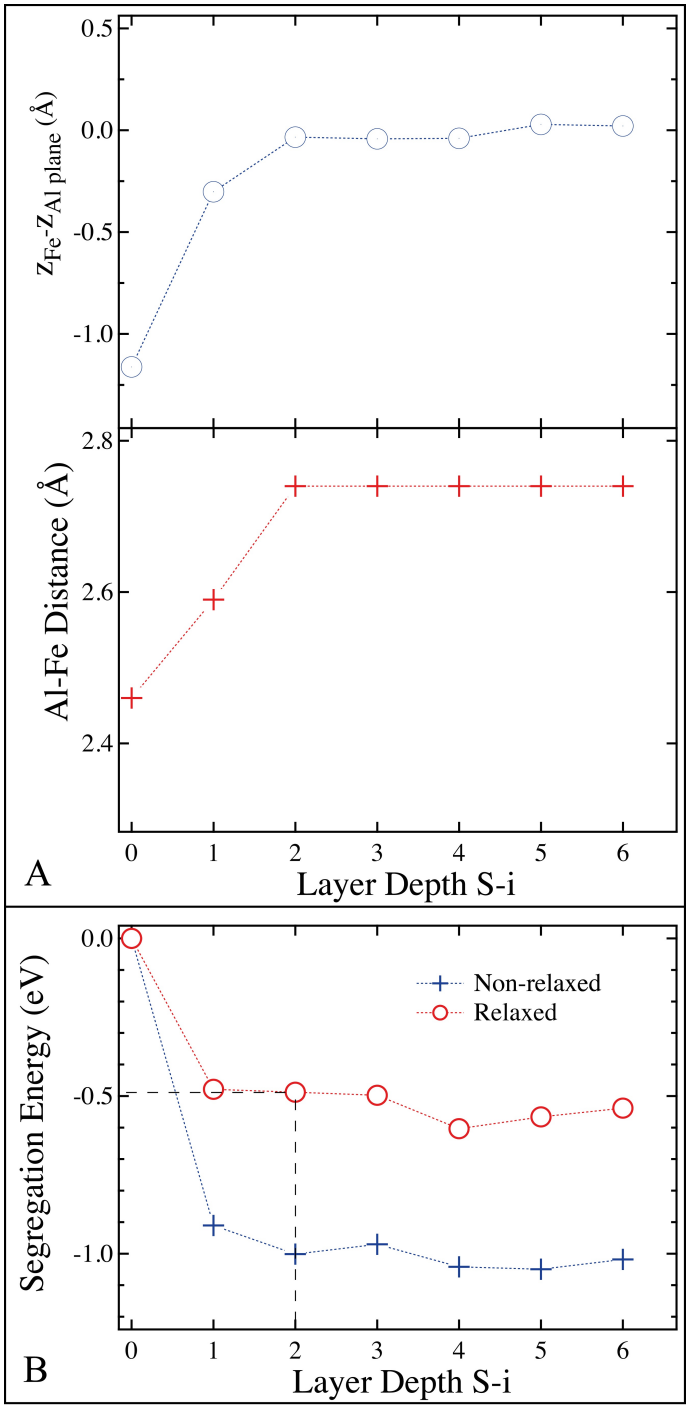



FIGURE *II.12:* Relaxations structurelles calculées en fonction de la position atomique du fer dans le substrat Al(100). (A, en haut) est la quantité $(z_{Fe} - z_{Al_{plane}})$ et (A, en bas) la distance Al-Fe donnée en Å. (B) Energie de ségrégation (eV) évaluée pour les slabs relaxé et non relaxé.

Ces résultats peuvent être compris à la lumière de l'énergie de ségrégation rapportée sur la Figure II.12 (B), qui a été calculée pour plusieurs configurations, S-i prenant S (pour i=0) comme énergie de référence. Le graphique révèle une différence d'énergie de 0.50 eV si l'atome de Fe est

à la surface ou enterré en S-2. A titre de comparaison, cette différence est encore plus prononcée (presque doublée) si le système n'est pas relaxé (modifications impossibles de la position des atomes si l'on est en mode non relaxé), avec une valeur de 0.98 eV. La même tendance est observée lorsque l'atome Fe est enfoui plus profondément dans le slab Al. Ces résultats indiquent qu'il est peu probable de trouver les atomes de Fe dans la couche superficielle la plus élevée Al(100). Des considérations énergétiques, on peut dire que les atomes de Fe diffuseront en sous-surface après dépôt à 300 K. [54]

## III.2. Densités partielles et totale des états électroniques de $Al_9Fe_2$

La plupart des intermétalliques complexes à base d'aluminium et métaux de transition sont considérés comme des phases dites de Hume-Rothery. Pour ces phases, la stabilité structurale est assurée par l'interaction aux limites de la sphère de Fermi et de la première zone de Brillouin, combinée avec une hybridation des orbitales *sp* et *d*. Les alliages de Hume-Rothery présentent une densité d'états électroniques caractérisée par la présence d'un pseudo-gap contribuant à la diminution de l'énergie totale du système (minimum local de la DOS avec une forme de vallée proche du niveau de Fermi $E_F$). Le pseudo-gap est également une caractéristique de la structure électronique des quasicristaux et des phases approximantes du type Al-TM (TM = Métaux de Transition), ce qui est à l'origine de propriétés atypiques de ces composés, en particulier les propriétés électroniques. La stabilisation particulière de ces phases est ainsi interprétée par la réduction de l'énergie électronique ne résultant pas d'un transfert de charge des électrons *sp* de la bande de valence vers les orbitales *d* vacantes des métaux de transition [55] mais comme une augmentation du nombre d'états électroniques au-dessous du niveau de Fermi, due à une hybridation *sp-d*. [56, 57]
Des calculs de structure électronique *ab initio* ont été effectués pour déterminer la distribution de la densité des charges électroniques partielle pour Al et Fe et totale pour le cristal de $Al_9Fe_2$. L'énergie de Fermi est prise comme origine pour les énergies de liaison. La densité des états électroniques totale calculée pour le cristal $Al_9Fe_2$ et reportée à la Figure II.13 (A) montre l'existence d'un pseudo-gap situé à droite du niveau de Fermi ($E_F = 0$).

Le pic dominant dans la DOS totale est situé autour de 1.0 eV en dessous du niveau de Fermi. Grâce aux calculs de la DOS partielle de Fe, on peut attribuer ce pic de DOS totale à la contribution des états *d* des atomes de Fe (courbe verte de la Figure II.13 (B à droite)). De même, la DOS partielle de Al (voir Figure II.13 (B à gauche)) nous permet de dire que le signal de la DOS totale de $Al_9Fe_2$ au-dessus du niveau de Fermi est dû à la contribution des états *s* et *p* de Al.

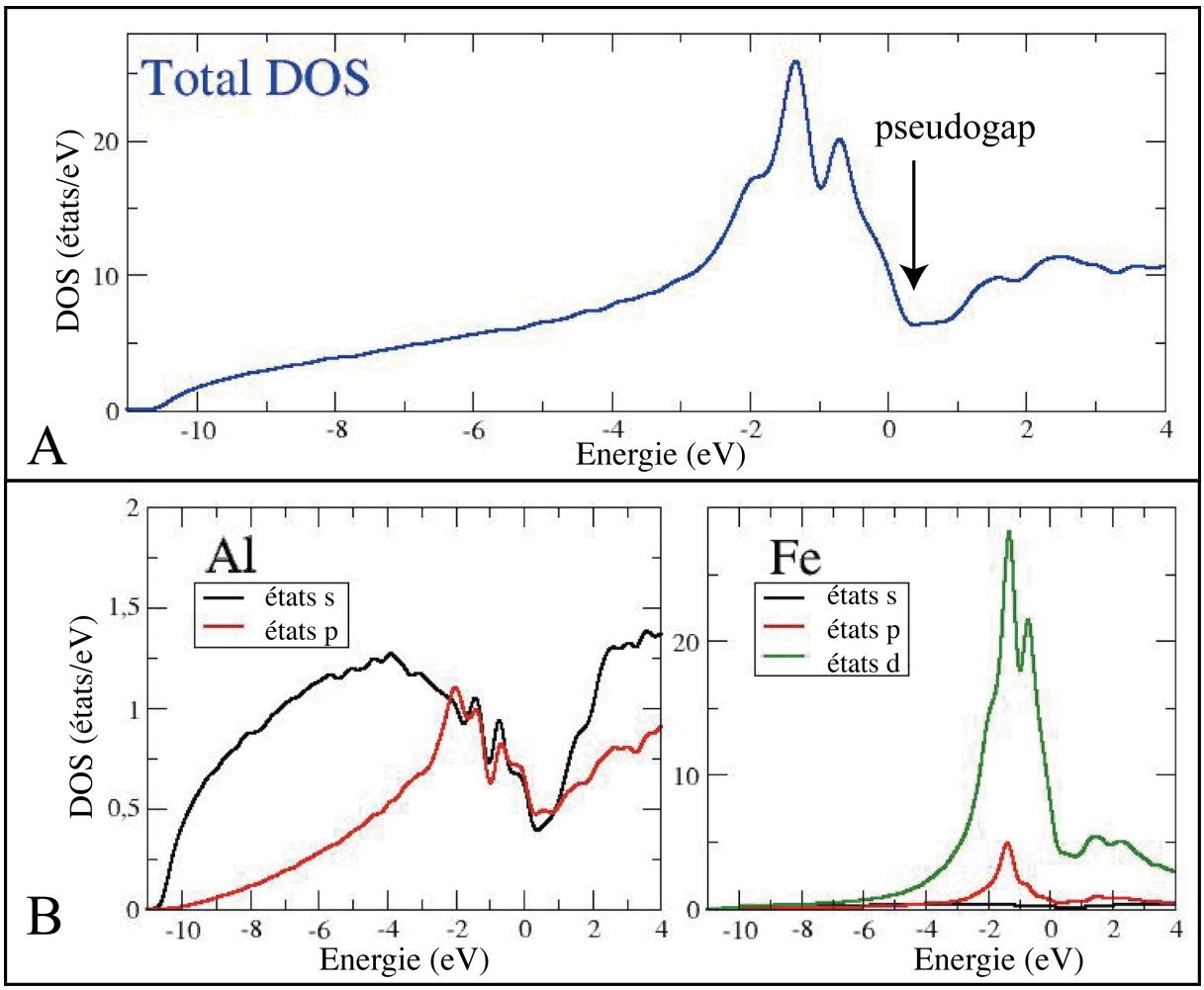



FIGURE *II.13:* Densités d'états totale (A) et partielles (B) calculées pour le volume du composé $Al_9Fe_2$.

Le composé métastable $Al_9Fe_2$, comme l'intermétallique stable $Al_9Co_2$, semblent être stabilisés par un effet Hume-Rothery combiné à l'hybridation *sp-d*. En utilisant la valence rapportée par Mizutani [54], la densité électronique pour $Al_9Fe_2$ est calculée à 2.65 pour e/a avec un volume de maille unitaire égal à 348.13 $Å^3$ comme l'indique Simensen [43]. Ensuite, nous en déduisons un diamètre pour la sphère de Fermi tel que $2k_F$ = 3.41 $Å^{-1}$. Le vecteur du réseau réciproque de contact entre la pseudo-zone de Brillouin et la surface de la sphère de Fermi remplissant la condition de Hume-Rothery $K_{hkl} = 2k_F$ conduit à $2k_F = 3.21 Å^{-1}$. Cela correspond aux plans $(13\bar{1})$. Pour Al, nous remarquons que la DOS présente des pics fins dans les états *s* et *p* coïncidant avec les états *d* de Fe, ce qui suggère une hybridation *sp-d*. En d'autres termes, la DOS totale est dominée par les états *sp* de Al en dessous de -3 eV, tandis que la contribution principale provient des états *d* de Fe entre -3 eV et 0.3 eV. Cette dernière joue un rôle important dans la formation du pseudo-gap c'est-à-dire du minimum de la densité totale d'états électroniques qui est visible du côté droit de l'énergie de Fermi, dans les états inoccupés (Voir Figure II.13).

### III.3. Modèle interfacial

Pour modéliser l'interface entre l'intermétallique et le substrat Al(100), nous avons considéré deux positions d'une couche P du composé $Al_9Fe_2$ (chapitre II, paragraphe II.2) à l'intérieur de la tranche Al, en surface et enterrée sous forme de couche S-2 (voir Figure II.14).

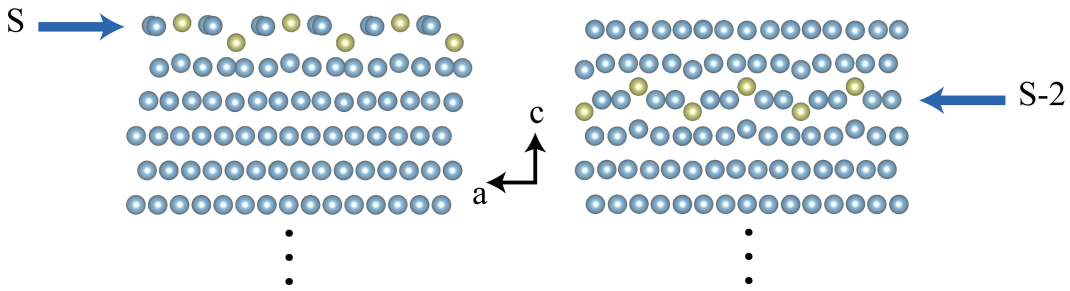



FIGURE *II.14:* Vue de côté de l'interface Al(100) avec un plan corrugué de $Al_9Fe_2(001)$ localisé en surface S (à gauche) et en sous-sous surface S-2 (à droite).

La différence d'énergie de ségrégation entre les deux configurations est égale à 1.41 eV en mode relaxé et 1.98 eV en mode non relaxé. La valeur obtenue pour le mode non relaxé est bien reproduite en doublant l'énergie de ségrégation obtenue pour un atome de Fe (voir Figure II.12 (B)). Ceci est attendu, car chaque couche P contient 2 atomes de Fe par maille élémentaire. Cependant, cet accord n'est pas reproduit pour le mode relaxé ($2\times0.49$ eV$<$1.41eV) ce qui démontre l'impact de la relaxation atomique et de l'ordre structurel intermétallique sur l'énergie de ségrégation. Une solution solide aurait probablement abouti à une valeur proche de 0.98 eV en mode relaxé. Enfin, ces calculs ont confirmé une fois de plus que les couches contenant Fe ne sont pas favorisées en tant que plans d'extrême surface. En outre, la Figure II.14 (à droite) révèle la grande influence d'une couche P intégrée (S-2) sur les couches Al adjacentes. Ces dernières présentent une forte corrugation ressemblant alors à un plan de type F (Al pur) du composé $Al_9Fe_2$.

## IV. Caractérisation de l'interface $Al_9Fe_2$/Al(100) par microscopie électronique en transmission (MET)

### IV.1. Préparation d'une lame mince par faisceau d'ions focalisés

Cette technique expérimentale que nous décrivons ici, ne l'a pas été précédemment, conformément à ce que nous avons annoncé en préambule dans le chapitre I limité aux méthodes expérimentales de surface utilisées systématiquement dans nos études.

Lorsque l'on désire étudier les propriétés internes d'un matériau en très haute résolution, les échantillons utilisés au microscope électronique en transmission doivent être extrêmement minces (quelques dizaines à quelques centaines de nm pour des électrons d'énergie primaire de quelques centaines de keV) afin que les électrons transmis y subissent un nombre minimum d'interactions. Ainsi la dispersion énergétique du faisceau transmis est très faible et l'image finale obtenue sur le détecteur est de bonne qualité.

Pour élaborer une lame très mince destinée à cette observation ultérieure en microscopie électronique en transmission, nous avons eu recours à une préparation à partir d'un échantillon massif dont la zone d'intérêt a été balayée sous vide par un faisceau d'ions focalisés (FIB, acronyme de Focused Ion Beam en anglais). Cette préparation a été réalisée par S. Migot de notre laboratoire IJL et M. Podlogar du Jozef Stefan Institute de Ljubljana en Slovénie. L'orientation de la direction de coupe a été repérée grâce à un cliché de LEED.

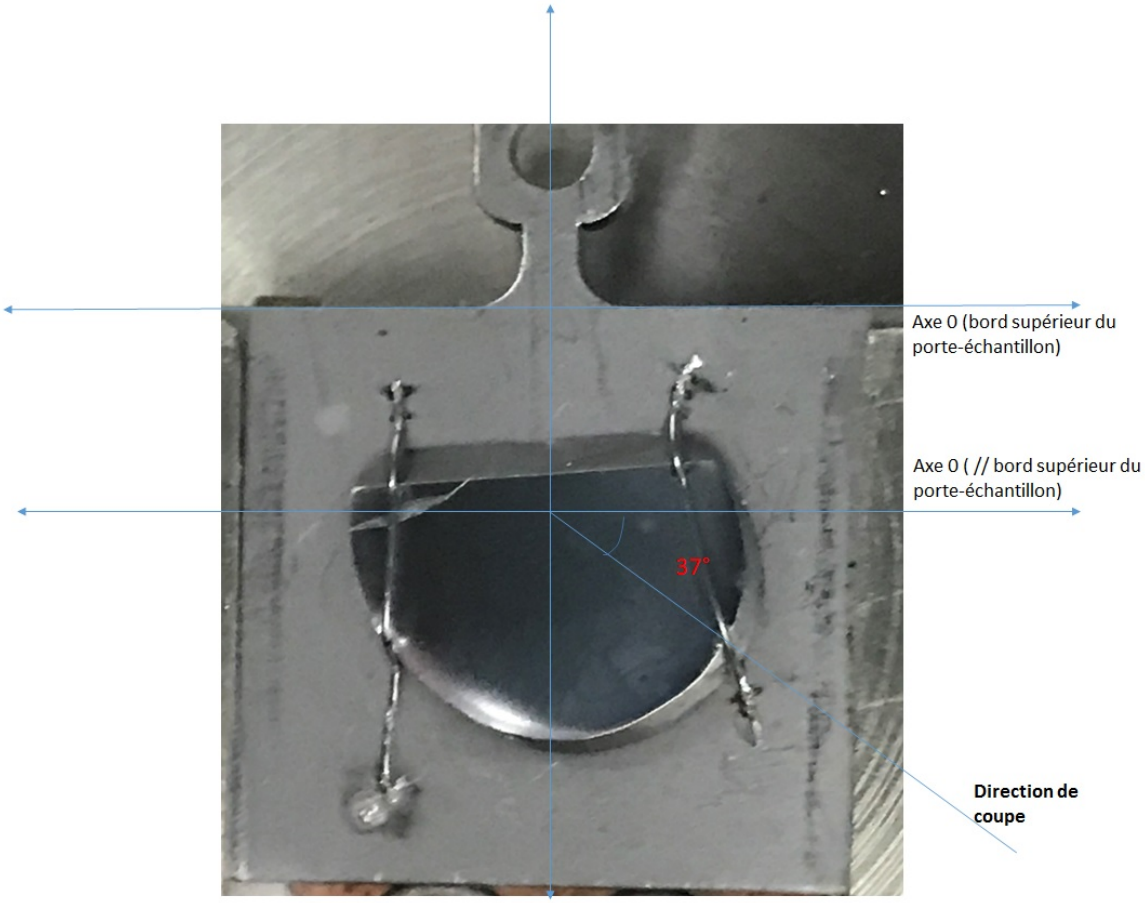



FIGURE *II.15:* Vue d'ensemble de l'échantillon massif poli dont une lame mince est extraite par FIB pour analyse au microscope électronique en transmission.

La première étape de l'opération consiste à déposer localement et superficiellement du platine permettant de protéger la zone sélectionnée. Nous avons utilisé un microscope électronique à balayage équipé d'une colonne ionique qui permet d'abraser localement et précisément le matériau

cible. La source utilisée est une source d'ions gallium $Ga^+$ (voir Figure II.16) accélérés par une tension de quelques kV. Ces ions focalisés sur la cible produisent des chocs entre les ions gallium et le solide permettant d'éjecter des atomes de ce dernier. Notons que les ions gallium peuvent selon la valeur de leur énergie, de manière indésirable, s'implanter dans le solide et avoir un effet amorphisant sur une certaine épaisseur. Un micromanipulateur (pointe fine en tungstène) permet d'extraire la lame du massif dans lequel elle a été prélevée pour la déposer ensuite sur la grille du microscope en transmission. (voir Figure II.17).

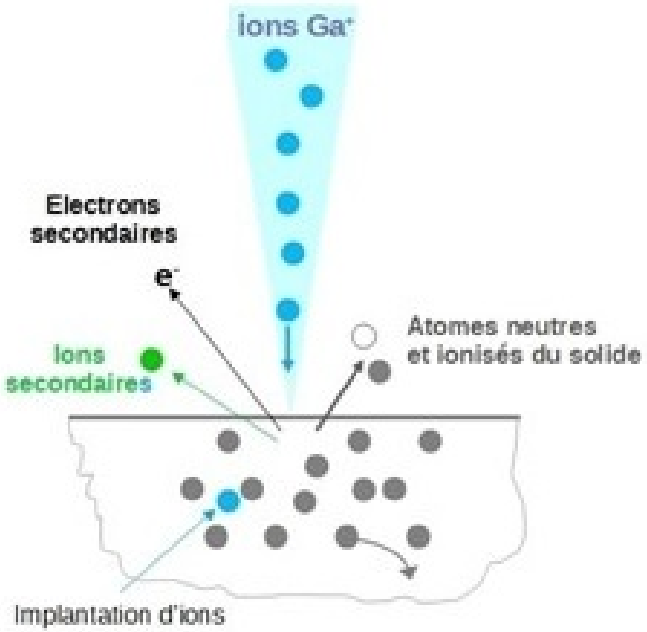



FIGURE *II.16:* Interactions ions gallium-échantillon lors de la préparation de la lame par FIB. Source : INP Univ. Grenoble-Alpes.

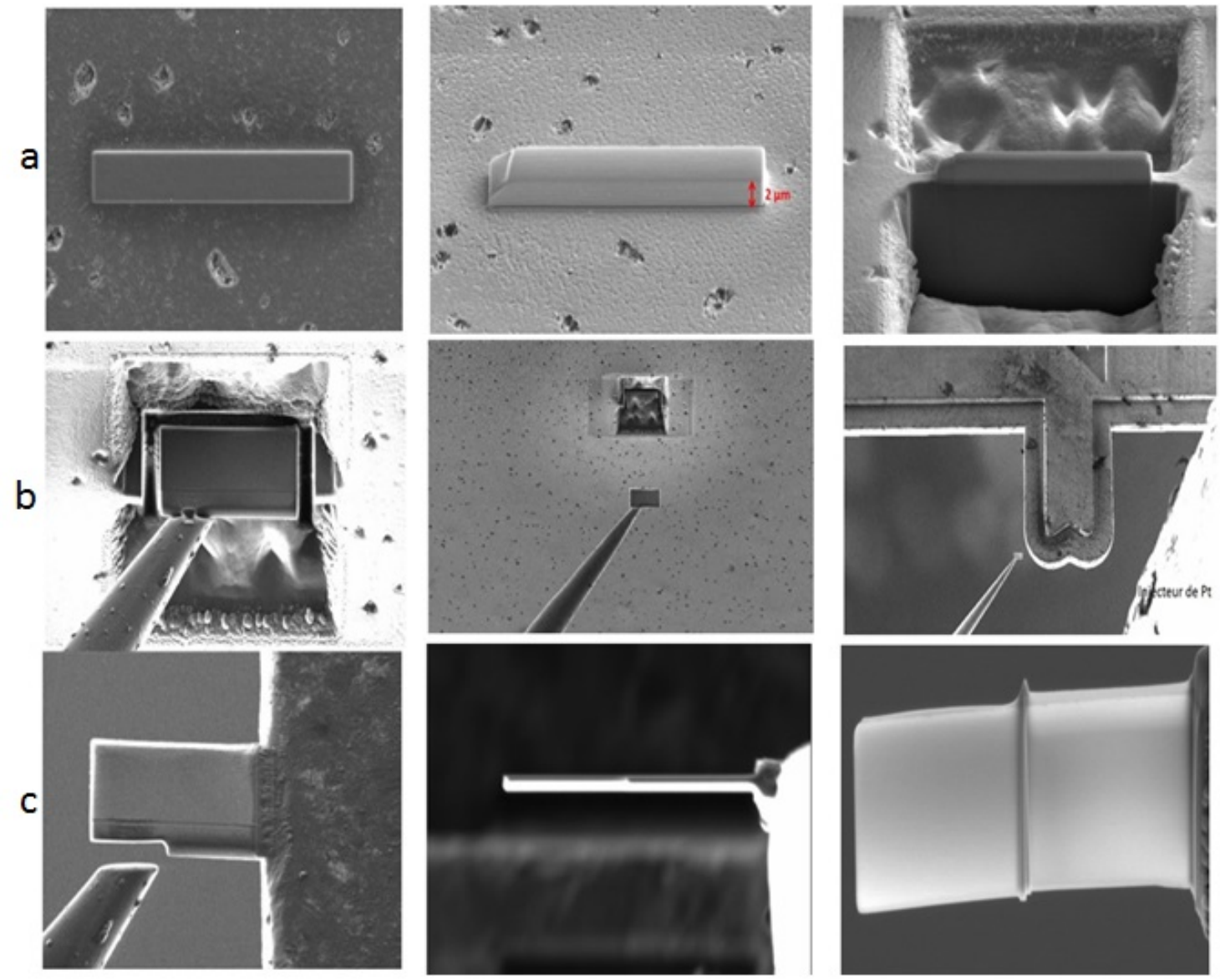



FIGURE *II.17:* Etapes successives de la préparation d'une lame FIB à partir de l'échantillon poli : Bande a : dépôt de platine sur la surface de la lame, creusement des tranchées de part et d'autre de la lame. Bande b : découpe des contours de la lame, soudure au micromanipulateur et approche de la lame pour soudure sur la grille du MET. Bande c : soudure de la lame à la grille du MET et libération du micromanipulateur puis amincissement de la lame (vue de côté épaisseur 200 nm) et nettoyage final (vue de face).

## IV.2. Microscope électronique en transmission

Cet instrument se distingue d'un microscope optique par un grandissement très élevé (un million de fois), par une grande profondeur de champ comparée à l'épaisseur de l'échantillon ciblé et par un fort pouvoir séparateur. Il est constitué d'un canon à électrons et d'un ensemble de lentilles électromagnétiques dont les fonctions sont analogues à celles d'un microscope optique.

Le schéma d'ensemble du microscope électronique en transmission est présenté Figure II.18.

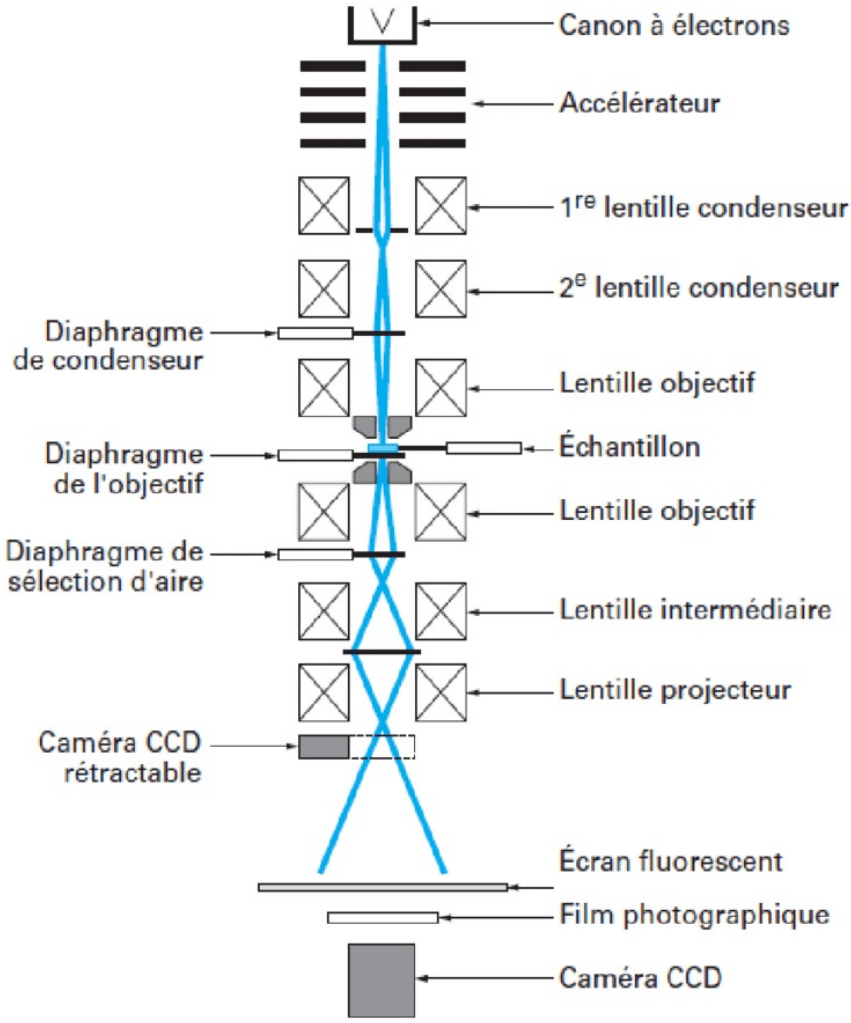



FIGURE *II.18:* Schéma de principe du microscope électronique en transmission. Source : E.A.K.Boudjelthia Univ. Aix-Marseille.

On peut observer qu'à la suite immédiate du canon à électrons, se trouvent deux condenseurs. Leur rôle consiste à faire varier la densité de courant électronique parvenant à l'objet à analyser et l'ouverture du faisceau sous lequel un point de l'objet est éclairé. Sous l'objet, se trouve l'objectif qui donne une image intermédiaire agrandie de l'objet. Cette image est reprise par un ensemble de lentilles (dont une lentille de projection) qui contribuent à former l'image finale sur un écran d'observation fluorescent. Des diaphragmes permettent de sélectionner une partie des faisceaux pour obtenir l'image finale. Ainsi le diaphragme de condenseur, centré sur l'axe optique permet de ne garder que la partie centrale du faisceau incident. Au niveau du diaphragme situé dans le plan focal image de l'objectif, passe soit le faisceau transmis (image en champ clair), soit le faisceau diffracté (image en champ sombre). Le diaphragme de sélection d'aire permet de délimiter la zone de l'objet dont on veut former le diagramme de diffraction

(microdiffraction en aire sélectionnée). Dans le cas d'un monocristal, l'identification de la structure nécessite d'être en axe de zone. On obtient un diagramme de points dont l'indexation permet d'obtenir des informations sur le réseau réciproque des cristaux (Formation Ecole Doctorale C2MP/IJL Nancy : "Principes de base de la microscopie électronique en transmission et à balayage par J.Ghanbaja et S.Mathieu).

## IV.3. Résultats

Comme nous l'avons présenté dans les paragraphes précédents, l'adsorption de Fe sur Al(100) conduit à la formation de $Al_9Fe_2$ ainsi que le révèlent les techniques d'analyse de surfaces et les simulations numériques en DFT. La stœchiométrie $Al_9Fe_2$ est maintenue pour une épaisseur au moins égale à la profondeur d'analyse en XPS qui est estimée ici autour de 4 nm ($3\lambda$, où $\lambda$ est le libre parcours moyen inélastique des photoélectrons dans Al). Cependant, les mesures XPS ne sont pas suffisantes pour affirmer la formation d'une phase intermétallique homogène en profondeur.

À cette fin, la capture d'images de microscopie électronique en transmission haute résolution (HR-TEM), en transmission par balayage en champ clair (BF-STEM pour Bright Field-Scanning Transmission Electron Microscopy), et de diffraction d'électrons en zone sélectionnée (SAED pour Selected Area Electron Diffraction) a été conduite par J. Ghanbaja, ingénieur de recherche, responsable du Centre de Compétences Microscopies, Microsondes et Métallographie (CC3M) de notre laboratoire. Un profil de profondeur de composition chimique a été réalisé par spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDXS pour Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) et le résultat combiné aux mesures en imagerie sur la lame très mince nous a permis de déterminer la composition de l'intermétallique et son épaisseur après dépôt de 7 MLE Fe à 593 K avec la structure d'interface $Al_9Fe_2(001)/Al(100)$ en résolution atomique. Notons que l'analyse en dispersion d'énergie, pour identifier la composition élémentaire de l'échantillon, a été menée après avoir recouvert ce dernier avec un film mince de 10 MLE de fer, de manière à assurer sa protection chimique contre l'oxydation. Nous obtenons pour le composé intermétallique une composition de 80% d'aluminium et 20% de fer comme nous l'avons vu lors de l'analyse chimique en XPS. L'épaisseur relevée est réduite relativement au nombre de MLE de fer déposées, ceci étant dû à la diffusion du fer dans l'intermétallique formé.

Sur la Figure II.19, les mesures HR-TEM en coupe de la lame révèlent un film $Al_9Fe_2$ d'environ 14 nm d'épaisseur sur le substrat Al(100).

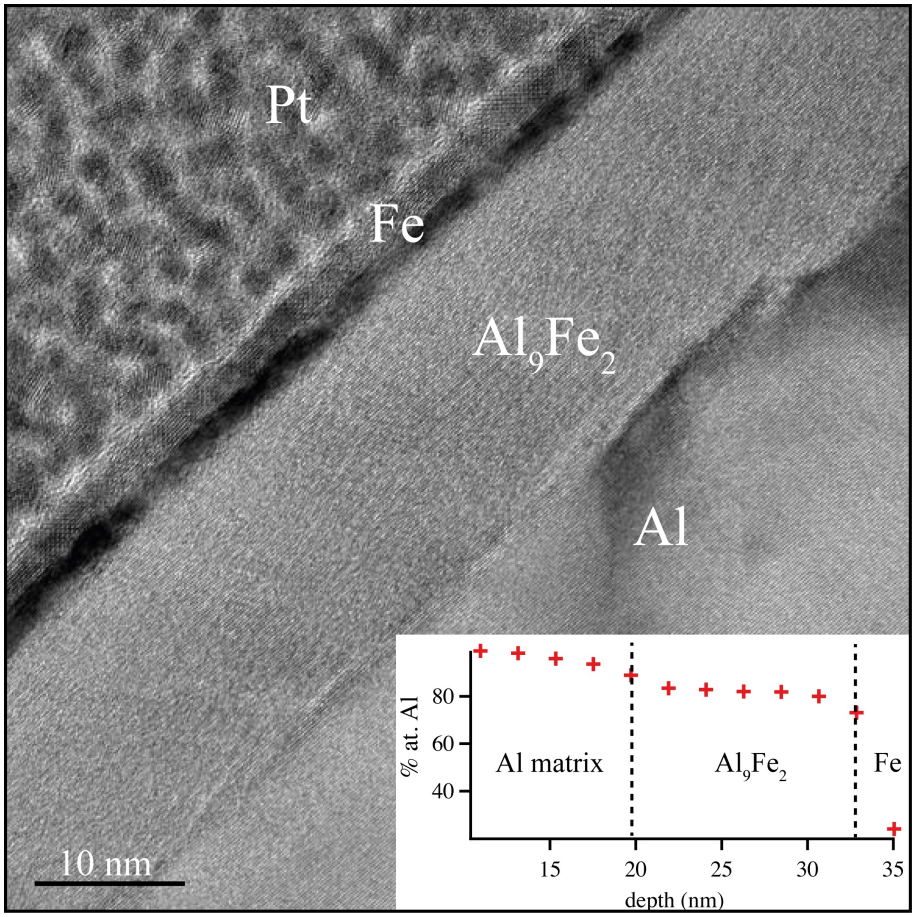



FIGURE *II.19:* Image HR-TEM de la croissance de la structure $Fe/Al_9Fe_2$ sur le substrat Al(100). En vignette : représentation graphique de la concentration en Al en fonction de la profondeur mesurée en différents points de la lame à partir de la matrice d'aluminium. La composition déterminée par EDXS est en accord avec la formation d'une couche de $Al_9Fe_2$ de 14 mm d'épaisseur. Dans cette section transversale, une stœchiométrie pratiquement constante $Al_{82}Fe_{18}$ sur au moins 14 nm est associée à l'épaisseur de l'intemétallique.

Pendant la croissance de l'intermétallique, il y a une diffusion claire de Fe sous l'interface $Al_9Fe_2/Al$ sur 5 nm. Les mesures EDXS confirment également que la couche protectrice de fer avant exposition à l'air mène à une diffusion limitée de l'oxygène dans la couche mince. Cependant, l'interface intermétallique-Fe n'est pas nette (voir Figure II.19) en raison de l'interdiffusion entre Fe et $Al_9Fe_2$ (001). Cette région d'environ 2 nm d'épaisseur apparaît avec un contraste plus sombre entre Fe et la couche $Al_9Fe_2$. L'épaisseur maximale de $Al_9Fe_2$ était attendue autour de 15 nm avant le dépôt protecteur de 10 MLE de Fe, ce qui est cohérent avec ces observations.
Concernant les mesures SAED (Figure II.20), les clichés de diffraction ont été acquis dans l'axe de zone [001] de Al. La région sondée comprend la matrice Al et la région d'interface $Al_9Fe_2/Al$ qui explique la superposition de l'axe de zone du substrat Al[001] et du film $Al_9Fe_2$ $[1\bar{3}0]$ dans le schéma de diffraction.

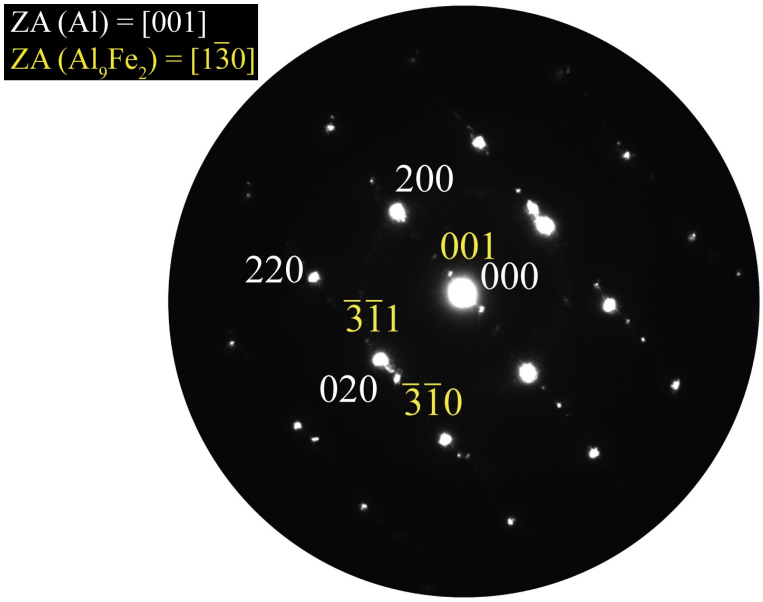



FIGURE *II.20:* Image SAED acquise sur une aire incluant la matrice Al et l'intermétallique $Al_9Fe_2$. Ces derniers sont vus en axes de zone $[001]_{Al}$ et$[1\bar{3}0]_{Al_9Fe_2}$ respectivement.

L'analyse confirme que l'ensemble des plans (100) de Al sont parallèles aux couches (001) de $Al_9Fe_2$. La relation d'orientation déduite des mesures SAED est $(100)_{Al}[001]_{Al}$ $\|(001)_{Al_9Fe_2}[1\bar{3}0]_{Al_9Fe_2}$. Compte tenu des paramètres de réseau proposés par Simensen [43], le décalage de réseau théorique entre $(\bar{3}\bar{1}0)_{Al_9Fe_2}$ et $(020)_{Al}$ est de 0.8%.

La Figure II.21 présente une image filtrée BF-STEM de résolution atomique de l'interface $Al_9Fe_2$/Al vue le long de l'axe de zone [001] Al et [1$\bar{3}$0] $Al_9Fe_2$, respectivement. Pour confirmer que le traitement d'image n'a introduit aucun artefact supplémentaire, l'image originale BF-STEM est affichée dans un rectangle dans la section d'image de droite. La région d'interface atomiquement plate est marquée par une ligne en pointillés, qui sépare le substrat Al de l'intermétallique $Al_9Fe_2$. Le modèle atomique correspondant superposé et l'image sont en bon accord. Les colonnes atomiques Al du substrat sont représentées dans un motif en forme de carré de points discrets de contraste élevé. Comme première approximation, la phase intermétallique a été construite en considérant les paramètres de réseau rapportés de $Al_9Fe_2$ [43] et une phase isomorphe au composé $Al_9Co_2$. Dans la projection observée, les axes cristallographiques a et c de la phase $Al_9Fe_2$ sont orientés parallèlement et presque perpendiculairement au plan d'interface, respectivement. La structure atomique observée perpendiculairement à l'interface est marquée par une alternance de couches Al (type F) et de couches corruguées mixtes Al-Fe (type P). La variation de contraste et un motif d'empilement à travers l'interface confirment que le premier plan atomique de l'intermétallique $Al_9Fe_2$ est associé aux plans de type F composés d'atomes Al, qui sont structurellement similaires aux plans Al(100) dans le substrat. Les plans corrugués de l'intermétallique $Al_9Fe_2$, clairement visibles dans l'image expérimentale au niveau interfacial avec le substrat Al, montrent que les dernières colonnes Al de l'intermétallique sont associées à

des contrastes flous légèrement allongés.

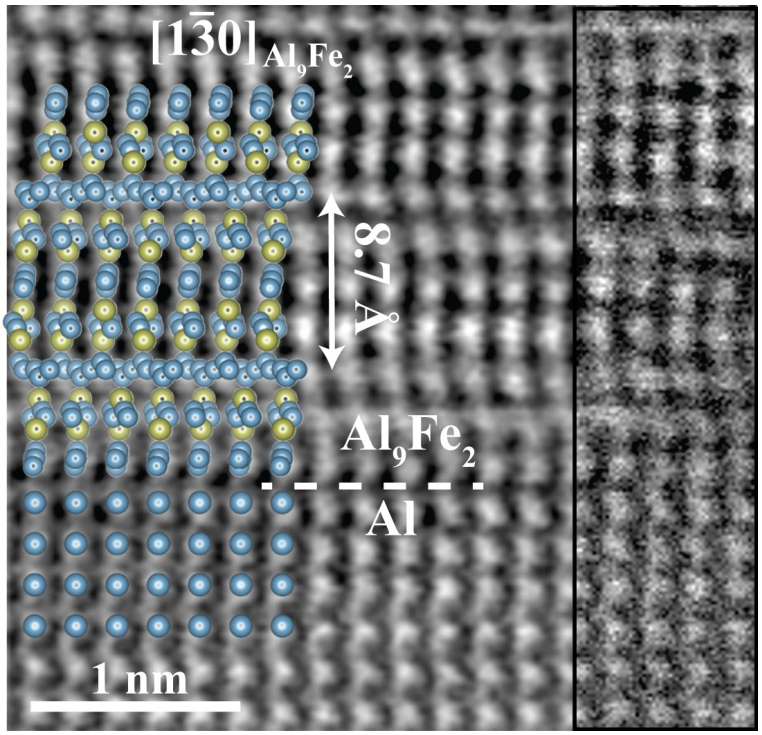



FIGURE *II.21:* (A gauche) Image BF-STEM filtrée résolue atomiquement de la région interfaciale $Al_9Fe_2$/Al avec superposition des modèles structuraux vus en axes de zone $[001]_{Al}$ et $[1\bar{3}0]_{Al_9Fe_2}$ respectivement. (A droite) Image originale BF-STEM.

## V. Discussion et conclusion

Suite aux travaux de Buchanan et ses collaborateurs [58], une longueur importante d'interdiffusion est attendue lors de l'adsorption d'adatomes Fe sur un substrat d'aluminium à 300 K. La longueur de mélange est en fait plus grande que pour la configuration inverse, c'est-à-dire Al déposé sur un substrat Fe. A partir des énergies élémentaires de surface de Al (1.3 J.m$^{-2}$) et Fe (2.2 J.m $^{-2}$) [6], on s'attendrait à une diffusion d'adatomes Fe dans la région de sous-surface Al(100), très probablement via un mécanisme d'échange de position. La diffusion de ces adatomes Fe dans la matrice Al est en outre confirmée par des calculs *ab initio* qui démontrent que leur présence à la surface du substrat Al(100) est énergétiquement défavorable. De plus, selon ce qui a été observé expérimentalement et en accord avec ces résultats, une structure de surface désordonnée est obtenue lorsque l'adsorption de Fe se produit sur Al(100) à température ambiante.

Lors de l'adsorption d'au moins 2 MLE de Fe sur Al(100) maintenu à ou porté légèrement au-dessus de 593 K, la croissance d'une couche mince de $Al_9Fe_2$ a été atteinte. Les paramètres et la composition du réseau de surface mesurés sont en accord avec ceux rapportés précédem-

ment [28]. La surface $Al_9Fe_2$ orientée (001) est terminée en volume par des plans d'aluminium pur comme le confirment les calculs *ab initio*. L'analyse de surface et d'interface révèle une croissance du composé $Al_9Fe_2$ sur le cristal Al(100) avec une interface fine. Bien que métastable, le composé $Al_9Fe_2$ est, *a priori*, la seule phase formée jusqu'à 12 MLE de fer déposées entre 593 K et 793 K, c'est-à-dire stable jusqu'à la température de recuit de la surface propre en Al(100).

Fait intéressant, la phase métastable $Al_9Fe_2$ n'a été signalée que lors de l'étude de la microstructure d'un matériau Al laminé en coulée continue et contenant 0.5% en masse de Fe et 0.2% en masse d'alliage de Si, c'est-à-dire pour un matériau rapidement solidifié [43]. Pour les alliages Al-Fe hypoeutectiques, il est proposé que la formation d'autres phases prévale à des taux de refroidissement inférieurs [59]. Il est alors très surprenant de voir croître la phase $Al_9Fe_2$ à la surface Al(100) dans les conditions présentes. En effet, la formation des composés $Al_{13}Fe_4$ et $Al_6Fe$ pourrait être attendue puisqu'elles sont respectivement les phases stable et métastable, les plus riches en Al dans le système binaire Al-Fe.

Lors de l'adsorption d'atomes Ir sur Al(100) dans des conditions similaires, des travaux récents [25] réalisés par notre équipe de recherche ont mis en évidence la croissance d'un film mince $Al_9Ir_2$ orienté suivant (001). Comme $Al_9Fe_2$, cet intermétallique est isostructural au composé $Al_9Co_2$. Plus important encore, c'est une phase stable qui correspond à la phase la plus riche en Al dans le système binaire Al-Ir. Outre la stabilité thermodynamique de la phase, la croissance des phases $Al_9TM_2$ (TM = métal de transition) stable ou métastable est réalisée sur Al(100). Comme une petite quantité de TM est adsorbée sur une grande quantité Al, pourrait-on simplement compter d'abord sur la croissance des phases les plus riches en Al dans leur système binaire respectif ? Tandis que ceci est vérifié pour le système Al-Ir, la formation de la phase orthorhombique métastable $Al_6Fe$ [60, 61] aurait dû apparaître. De plus, si la croissance des phases $Al_9TM_2$ sur Al(100) repose simplement sur l'atteinte de la stœchiométrie de la phase, il devrait être possible de faire croître des composés intermétalliques similaires sur d'autres surfaces d'aluminium à faibles indices. Cela n'a pas encore été réalisé.

Dans des conditions de préparation et de dosage comparables (2 MLE), nous avons étudié l'adsorption du Fe sur Al(111) à partir de la température ambiante jusqu'à 600 K. Comme Begley et ses collaborateurs [26], dans le régime de faible dosage, les clichés de LEED révélaient un désordre complet entre Fe et Al car nous n'obtenions pas de spots de diffraction mais seulement une zone globale floue. Par conséquent, des facteurs supplémentaires à la chimie du film doivent influencer la croissance du composé $Al_9TM_2$. Nous rappelons maintenant l'essentiel de la structure du composé $Al_9Fe_2$ (voir Figure II.10). Le long de l'axe *c*, la moitié des plans en volume $Al_9Fe_2$ (le type F sur la Figure II.22) peuvent être considérés comme des couches Al(100) présentant une corrugation plus importante.

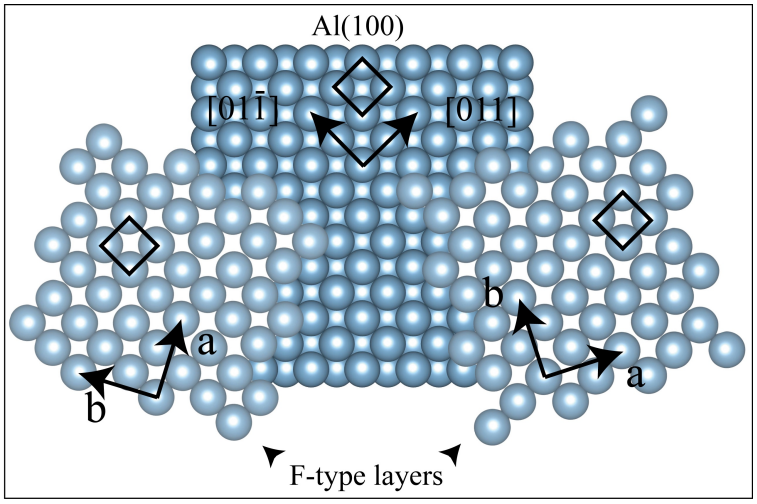



FIGURE *II.22:* Visualisation de l'alignement à l'interface entre les couches de type F et la surface Al(100). Cette configuration génère l'image LEED décrite en tant que $(\sqrt{5} \times \sqrt{5})$R26.6° (Voir Figure II.6).

Au cours de la croissance de la phase $Al_9Fe_2$, une restructuration minimale des plans (100) de Al serait nécessaire pour former les couches de type F et F '. En comparaison, une réorganisation substantielle se produira pour former des couches de type P qui sont composées de 4 atomes Al et de 2 atomes Fe par maille unitaire. Néanmoins, ce réarrangement atomique modéré pourrait se traduire par un coût énergétique moindre, associé à la formation de la phase $Al_9Fe_2$ sur Al(100) par rapport au composé $Al_{13}Fe_4$, cette dernière structure composée de colonnes de clusters en forme de pyramides pentagonales à 23 atomes se propageant le long de la direction [010] [62]. A l'interface Al-intermétallique, les deux antagonistes seront les plans (100) de Al et les plans de type F (001) de l'intermétallique. Comme le montre la Figure II.22, l'alignement des motifs carrés Al présents dans les couches de type F avec ceux de la surface Al(100) du substrat impose une rotation de la maille intermétallique de $\pm 26.6°$ par rapport au substrat. Les deux orientations trouvent leur origine dans l'opération de symétrie qui relie les couches F / F ' dans la maille élémentaire et génère respectivement des domaines miroir-symétriques par rapport à la direction [011] du substrat, indiscernable dans le modèle LEED en raison d'une coïncidence des taches de diffraction.

Pour conclure, nous proposons que la relation épitaxiale générée par ces couches Al "communes" est une condition nécessaire à la croissance du composé $Al_9Fe_2$. C'est aussi cette ressemblance structurelle particulière entre les plans Al(100) et les plans Al pur de type F présents dans la phase $Al_9Fe_2$ qui dicte la direction de croissance de l'intermétallique, ici un intermétallique orienté (001). Sans une telle relation entre les plans Al du substrat et les plans d'aluminium pur de $Al_9Fe_2$, la croissance de l'intermétallique n'aurait pas été possible. À partir du diagramme de phase Al-Fe, on prévoirait qu'une température de recuit plus élevée conduirait à la croissance du composé $Al_{13}Fe_4$, possibilité ici limitée par la température de fusion

du substrat.

Contrairement à ce qui était attendu, ce n'est pas la phase $Al_{13}Fe_4$ qui apparaît mais la phase $Al_9Fe_2$, parce que les conditions d'une croissance épitaxiale sont réunies grâce à des plans de type Al(100) présents dans le volume de cette phase métastable (plans F). L'alignement des motifs carrés d'aluminium (présents dans les couches F et F') de l'intermétallique avec les atomes Al de la maille unitaire de la surface Al(100) conduit à deux orientations favorables de la maille unitaire $Al_9Fe_2$ sur le substrat.

Enfin, la croissance du composé $Al_9Fe_2$ sous forme de film mince, non obtenue jusqu'alors par d'autres procédés, offre une possibilité d'explorer sa surface, ses propriétés physiques et chimiques associées et son utilisation potentielle comme revêtement protecteur ou fonctionnel. De plus, ce travail propose une nouvelle approche de la synthèse d'intermétalliques métastables et stables en tant qu'alliages de surface, basés sur la coïncidence de structure entre le substrat et les couches de volume de l'intermétallique. Ce concept devrait maintenant être appliqué en premier, à d'autres composés intermétalliques riches en Al et pour d'autres orientations de surface en Al et deuxièmement, à différents systèmes binaires.

Précisons que ce chapitre de travail de thèse a donné lieu à une publication [50] mentionnée en fin de manuscrit.

# Références bibliographiques relatives au chapitre II


[1] D. Landolt. *Traité des Matériaux : Corrosion et Chimie de Surfaces des Métaux*, volume 12. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, 1993.

[2] R. Mola, T. Bucki, and K. Wcislo. Characterization of Coatings on Grey Cast Iron Fabricated by Hot-Dipping in Pure Al, AlSi and AlTi Alloys. *Arch. Foundry. Eng.*, 14 :85, 2014.

[3] X. Li, A. Scherf, M. Heilmaier, and F. Stein. The Al-Rich Part of the Fe-Al Phase Diagram. *J. Phase Equilib. Diffus.*, 37(2) :162, 2016.

[4] U.R. Kattner and B.P. Burton. Phase Diagrams of Binary Iron Alloys. *ASM International Ed. H. Okamoto*, page 12, 1993.

[5] K. Lee and W. Worrell. High-Temperature Antioxidant Multi-Layer Composite Coating on Surface of Carbon-Based Material and Preparation Method of Coating. *Oxid. Met.*, 32 :357, 1989.

[6] J.M. Lee, S.B. Kang, T. Sato, H. Tezuka, and A. Kamio. Fabrication of $Al/Al_3Fe$ Composites by Plasma Synthesis Method. *Mater. Sci. Eng., A*, 343(1) :199, 2003.

[7] P.J. Blau and H.M. Meyer. Characteristics of Wear Particles Produced During Friction Tests of Conventional and Unconventional Disc Brake Materials. *Wear*, 255 :1261, 2003.

[8] N. Stoloff, C. T. Liu, and S.C. Deevi. Emerging Applications of Intermetallics. *Intermetallics*, 8 :1313–1320, 2000.

[9] I. Baker and P.R. Munroe. Mechanical Properties of FeAl. *Int. Mat. Rev.*, 42 :181, 1997.

[10] V. Sundararajan, B. R. Sahu, D. G. Kanhere, P. V. Panat, and G. P. Das. Cohesive, Electronic and Magnetic - Properties of the Transition-Metal Aluminides FeAl, CoAl and NiAl. *J. Phys. Cond. Matter.*, 7 :6019, 1995.

[11] J.-M. Dubois. Properties and Applications of Quasicrystals and Complex Metallic Alloys. *Chem. Soc. Rev.*, 41 :6760, 2012.

[12] D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias, and J. Cahn. Metallic Phase With Long-Range Orientational Order and No Translational Symmetry. *Phys. Rev. Lett.*, 53 :1951, 1984.

[13] B. Dubost, J. Lang, M. Tanaka, and P. Sainfort. Large AlCuLi Single Quasi-Crystals with Triacontahedral Solidification Morphology. *Nature*, 1986.

[14] A. Tsai, Y. Inoue, Y. Yokoyama, and T. Masumoto. Stable Icosahedral Al-Pd-Mn and Al-Pd-Re Alloys. *Mater Trans, JIM 31, 98*, 1990.

[15] S. Förster, K. Meinel, R. Hammer, M. Trautmann, and W. Widdra. Quasicrystalline Structure Formation in a Classical Crystalline Thin-Film System. *Nature*, 502 :215, 2013.

[16] T. Duguet. Surfaces et Films Minces d'Alliages Métalliques Complexes. page 190, 2018.

[17] E. Leshchinsky, A. Sobiesiak, and R. Maev. Intermetallic Al -, Fe-, Co-, and Ni- Based Thermal Barrier Coatings Prepared by Cold Spray for Applications on Low Heat Rejection Diesel Engines. *J. Therm. Spray Technol.*, 27, 2018.

[18] M.A. Abro and D.B. Lee. Effect of Al Hot-Dipping on High-Temperature Corrosion of Carbon Steel in $N_2$/0.1% $H_2S$ gas. *Met. Mater.*, 6(2), 2016.

[19] Z. Shamsu, N.K. Othman, A. Daud, and M. Daud. Properties and Growth Rate of Intermetallic Al-Fe Through Hot Dipped Aluminizing. *Adv. Mater. Res.*, 980 :3, 2014.

[20] M. Armbrüster, K. Kovnir, M. Friedrich, D. Teschner, G. Wowsnick, M. Hahne, P. Gille, L. Szentmiklósi, M. Feuerbacher, M. Heggen, F. Girsdies, D. Rosenthal, R. Schlögl, and J. Grin. $Al_{13}Fe_4$ As Low-Cost Alternative for Palladium in Heterogeneous Hydrogenation. *Nat. Mater.*, 11 :690, 2012.

[21] A.M. Merlo. The Contribution of Surface Engineering to the Product Performance in the Automotive Industry. *Surf. Coat. Technol.*, 174-175 :21, 2003.

[22] J. Qian, M. Laberge, L. Martinu, J. Klemberg-Sapieha, F. Pougoum, Z. Zhou, K.Y. Li, S. Savoie, and R. Schulz. Investigation of $Fe_3Al$-based PVD/HVOF Duplex Coatings to Protect Stainless Steel from Sliding Wear Against Alumina. *Surf. Coat. Technol.*, 350 :699, 2018.

[23] H. Scheerer, G. Andersohn, M. Oechsner, and J. Vega. Evaluation of the Open Porosity of PVD Coatings Through Electrochemical Iron Detection. *Surf. Coat. Technol.*, 350 :453, 2018.

[24] N. Krasaelom, T. Thublaor, S. Leelachao, and S. Chandra-Ambhorn. High Temperature Corrosion Behaviour of Aluminised FC 25 Cast Iron Using Pack Cementation. *Anti-Corros. Methods Mater.*, 66, 2019.

[25] J. Kadok, K. Pussi, S. Šturm, B. Ambrožič, É. Gaudry, M.-C. de Weerd, V. Fournée, and J. Ledieu. Epitaxial Growth of $Al_9Ir_2$ Intermetallic Compound on Al(100) : Mechanism and Interface Structure. *Phys. Rev. Mater.*, 2 :043405, 2018.

[26] A.M. Begley, D. Tian, F. Jona, and P.M. Marcus. Study of Ultrathin Fe Films on Pd(111), Ag(111) and Al(111). *Surf. Sci.*, 280 :289, 1993.

[27] N.R. Shivaparan, V. Kraseman, V. Shutthanandan, and R. Smith. Growth of Ultrathin Pd films on Al(001) Surfaces. *Surf. Sci.*, page 78, 1996.

[28] G. W. Anderson and P. R. Norton. The Structure and Magnetic Properties of Fe Deposited on Al(100). *Surf. Sci.*, page 262, 1995.

[29] F. Büchner. *STM Investigation of Molecular Architectures of Porphyrinoids on a Ag(111) Surface*. Springer Thesis, 2010.

[30] K. Morgenstern, J. Kibsgaard, J.V. Lauritsen, E. Laegsgaard, and F. Besenbacher. Cobalt Growth on Two Related Close-packed Noble Metal Surface. *Surf. Sci.*, 601, 9 :1967, 2007.

[31] G. Kresse and J. Hafner. Ab Initio Molecular Dynamics for Liquid Metals. *Phys. Rev. B*, 47 :558, 1993.

[32] G. Kresse and J. Hafner. Ab Initio Molecular Dynamics Simulation of the Liquid-Metal–Amorphous-Semiconductor Transition in Germanium. *Phys. Rev. B*, 49 :14251, 1994.

[33] G. Kresse and J. Furthmüller. Efficient Iterative Schemes for Ab Initio Total-Energy Calculations Using a Plane-Wave Basis Set. *Phys. Rev. B*, 54 :11169, 1996.

[34] G. Kresse and J. Furthmüller. Efficiency of Ab Initio Total Energy Calculations for Metals and Semiconductors using a Plane-Wave Basis Set. *Comput. Mater. Sci.*, 6 :15, 1996.

[35] P.E. Blöchl. Projector Augmented-Wave Method. *Phys.Rev. B*, 50 :17953, 1994.

[36] G. Kresse and D. Joubert. From Ultrasoft Pseudopotentials to the Projector Augmented-Wave Method. *Phys. Rev. B*, 59 :1758, 1999.

[37] J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77 :3865, 1996.

[38] J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.*, 78 :1396, 1997.

[39] K. Momma and F. Izumi. Vesta 3 for Three-dimensional Visualization of Crystal, Volumetric and Morphology Data. *J. Appl. Crystallogr.*, 44 :1272, 2011.

[40] A.S. Cooper. Precise Lattice Constants of Germanium, Aluminium, Gallium Arsenide, Uranium, Sulphur, Quartz and Sapphire. *Acta Crystallogr, Sect C : Cryst. Struct. Commun.*, 78 :1396, 1962.

[41] H.J. Monkhorst and J.D. Pack. Special Points for Brillouin-Zone Integrations. *Phys. Rev. B*, 78 :1396, 1976.

[42] S. Lizzit, A. Baraldi, A. Groso, K. Reuter, M.V. Ganduglia-Pirovano, C. Stampfl, M. Scheffler, M. Stichler, C. Keller, W. Wurth, and D. Menze. Surface Core-Level Shifts of Clean and Oxygen-Covered Ru(0001). *Phys. Rev. B*, 63, 2001.

[43] C. J. Simensen and R. Vellasamy. Determination of Phases Present in Cast Material of an Al-0.5 Fe-0.2 wt. per cent Si Alloy. *Z. Metallkd.*, 68(6) :428, 1977.

[44] M. Boström, H. Rosner, Y. Prots, U. Burkhardt, and J. Grin. The $Al_9Co_2$ Structure Type Revisited. *Z. Anorg. Chem.*, 631, 2005.

[45] S. Alarcón-Villaseca, J. Ledieu, L. Serkovic-Loli, M.-C. de Weerd, P. Gille, V. Fournée, J.-M. Dubois, and É. Gaudry. Structural Investigation of the (001) Surface of the $Al_9Co_2$ Complex Metallic Alloy. *J. Phys. Chem. C*, 115 :14922, 2011.

[46] C. Godet, V.M. Santana, and D. David. Depth Distribution of Noble Gas Atoms Implanted in Al Matrix : A Photoelectron Energy Loss Spectroscopy Study. *Thin Solid Films*, 659 :70, 2018.

[47] K. Asami and K. Hashimoto. The X-ray Photoelectron Spectra of Several Oxides of Iron and Chromium. *Corros. Sci.*, 17 :559, 1977.

[48] P. Mills and J. Sullivan. A Study of the Core-Level Electrons in Iron and its Three Oxides by Means of X-ray Photoelectron Spectroscopy. *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 16 :723, 1983.

[49] P. Scheid, C. Chatelier, J. Ledieu, V. Fournée, and E. Gaudry. Bonding Network and Stability of Clusters : the Case Study of $Al_{13}TM_4$ Pseudo-Tenfold Surfaces. *Acta Crystallogr., Sect A : Found. Crystallogr.*, 75 :314, 2019.

[50] D. Dubaux, É. Gaudry, M.-C. de Weerd, S. Šturm, M. Podlogar, J. Ghanbaja, S. Migot, V. Fournée, M. Sicot, and J. Ledieu. Metastable Al-Fe Intermetallic Stabilised by Epitaxial Relationship. *Appl. Surf. Sci.*, 533 :147492, 2020.

[51] G.D. Mahan. Excitons in Metals : Infinite Hole Mass. *Phys. Rev. B*, 163 :612, 1967.

[52] C. Jenks, S.L. Chang, J. Anderegg, P. Thiel, and D. Lynch. Photoelectron Spectra of an $Al_{70}Pd_{21}Mn_9$ Quasicrystal and the Cubic Alloy $Al_{60}Pd_{25}Mn_{15}$. *Phys. Rev. B*, 54 :6301, 1996.

[53] V. Fournée, J. Anderegg, A. Ross, T. Lograsso, and P. Thiel. Electronic Structure of Quasicrystals Deduced from Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopies. *J. Phys : Condens. Matter.*, 14 :2691, 2002.

[54] U. Mizutani, H. Sato, M. Inukai, Y. Nishino, and E. Zijlstra. Electrons per Atom Ratio Determination and Hume-Rothery Electron Concentration Rule for P-Based Polar Compounds Studied by FLAPW-Fourier Calculations. *Inorg. Chem.*, 54 :930, 2015.

[55] G.V. Raynor. Progress in the Theory of Alloys. *Prog. in Met. Phys.*, 1 :1–76, 1949.

[56] J. Friedel. On the Role of Transitional Solute Elements in Hume-Rothery-Jones Phases. *Phil. Mag. B*, 65 :1125, 1992.

[57] G. Trambly de Laissardière, D. Mayou, and D. Nguyen-Manh. Anderson Model for Hume-Rothery Alloys Containing Transition Metals. *Europhys. Lett.*, 21 :25, 1993.

[58] J.D.R. Buchanan, T.P.A. Hase, B.K. Tanner, P.J. Chen, L. Gan, C.J. Powell, and W.F. Egelhoff. Anomalously Large Intermixing in Aluminum–Transition-Metal Bilayers. *Phys. Rev. B*, 66 :104427, 2002.

[59] R. Young and T. Clyne. An Al-Fe Intermetallic Phase Formed during Controlled Solidification. *Scr. Metall.*, 15 :1211, 1981.

[60] E. Hollingsworth, G. Frank, and R. Willett. Identification of a New Al-Fe Constituent $Al_6Fe$. *Transactions of the American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, Society of Mining Engineers of AIME*, 224 :188, 1962.

[61] L. Walford. The Structure of the Intermetallic Phase $Al_6Fe$. *Acta Crystallogr.*, 18 :287, 1965.

[62] C.L. Henley. Current Models of Decagonal Atomic Structure. *J. Non-Cryst. Solids*, 153-154 :172, 1993.

# Chapitre III

# ESSAIS DE SYNTHÈSE DIRECTE DE $Al_9Fe_2$

## Introduction

Dans un premier temps, nous avons montré expérimentalement qu'il était possible, sous certaines conditions de dépôt (taux de couverture et température), de faire croître la phase métastable $Al_9Fe_2$ par croissance épitaxiale, en dosant du fer sur un substrat Al(100). Nous souhaitons à présent tenter la synthèse du massif $Al_9Fe_2$ en partant de mélanges des éléments constitutifs Al et Fe très riches en aluminium, comme Simensen et Vellasamy l'ont mis en évidence en 1977 [1]. Dans un alliage laminé en coulée continue à chaud, Al-Fe incluant 0.2 % en masse de Si, ces auteurs ont identifié en microscopie électronique la phase que nous recherchons, $Al_9Fe_2$. A titre comparatif, nous opérerons avec un mélange Al-Fe, d'abord sans, puis ensuite avec addition de traces de silicium.

Si ces essais de synthèse aboutissent, la démarche que nous nous proposons de suivre doit nous conduire, grâce à des analyses en microscopie électronique en transmission, à caractériser plus avant et affiner la structure atomique de $Al_9Fe_2$ que nous avons observée dans le chapitre II. Pour cela, il faudra isoler un cristallite et mesurer les paramètres de maille du composé obtenu afin de vérifier leur éventuelle concordance avec ceux que nous connaissons.

Deux possibilités s'offrent à nous pour disposer de tels échantillons primaires : soit l' élaboration d'un massif Al-Fe par fusion à arc, soit la production de rubans par hypertrempe sur roue. Dans les deux cas, une solidification rapide est réputée produire des modifications structurelles importantes dans les alliages concernant, en particulier, la formation de nouveaux composés intermétalliques hors-équilibre qui ne peuvent pas être obtenus par d'autres méthodes de croissance traditionnelles comme les techniques de Czochralski ou de Bridgmann ou encore par épitaxie. Certains auteurs rapportent qu'elle peut également conduire à une amorphisation surtout lorsque l'alliage Al-TM contient des terres rares (Sc, Y, lanthanides), ce qui n'est pas

notre cas de figure [2, 3]. Différentes phases stables et métastables dans le système binaire Al-Fe ou ternaire Al-Fe-Si ont été identifiées puis reportées dans la littérature au sujet des alliages préparés par solidification rapide [4-8]. Leurs microstructures dépendent de la composition de l'alliage et de la vitesse locale de refroidissement et sont d'un intérêt majeur pour le développement de nanocomposites du système Al-Fe, du fait de leurs applications potentielles. Notons cependant que l'influence respective des paramètres qui expliquent la présence relative de ces phases est encore mal connue aujourd'hui alors qu'elle est déterminante pour le comportement mécanique du matériau lors des étapes ultérieures de son utilisation en fabrication industrielle.

Le présent chapitre comporte trois parties. Les deux premières parties sont consacrées à l'élaboration d'échantillons à partir d'un mélange initial binaire Al-Fe par les deux méthodes précitées, la troisième partie se rapporte aux mêmes essais sur un mélange initial ternaire Al-Fe-Si contenant une très faible proportion de silicium. Dans chacune des deux premières parties, nous indiquerons le mode de préparation des échantillons et passerons en revue les différentes techniques de leur analyse (diffraction des rayons X, microscopie optique, microscopie électronique à balayage (BSE, EBSD), microscopie électronique en transmission).

# I. Essai de synthèse de $Al_9Fe_2$ par fusion à arc

## I.1. Elaboration d'un massif Al-Fe par fusion à arc

Une des techniques de laboratoire les plus exploitées pour préparer un alliage métallique est la fusion à arc ("arc melting" en anglais). Préalablement à cette préparation, il est nécessaire de définir la quantité correcte des éléments constitutifs pour obtenir la stœchiométrie attendue. Une fois la composition chimique de l'échantillon déterminée, les éléments extrêmement purs (pureté supérieure à 99.8% pour éviter toute contamination) sont pesés avec précision afin de respecter le rapport de masses déterminé exactement. A noter que les éléments purs sont disponibles sous différentes formes, telles que plaquettes, granulés, poudre, bâtonnets,... L'utilisation de la poudre a été écartée car celle-ci est trop volatile pour le mode de préparation choisi. Nous lui avons préféré les plaquettes. Les constituants sont placés dans un creuset de cuivre qui joue le rôle d'anode. Il est refroidi à l'eau froide afin d'éviter sa fusion avec les éléments placés à l'intérieur. La cathode est une tige en tungstène placée au-dessus du creuset. La Fig III.1 présente l'enceinte du four à arc utilisé au sein de notre laboratoire, avec ses deux électrodes. [9]

FIGURE *III.1:* Four de fusion à arc avec son creuset et son électrode. Institut Jean Lamour, Nancy

Les échanges thermiques entre les éléments chimiques et le creuset doivent être minimisés. À cet égard, les éléments à haute pression de vapeur sont placés sous les autres afin qu'ils fondent en dernier. Un lingot d'élément facilement oxydable tel que le titane peut également être placé dans le creuset car il jouera le rôle d'un absorbeur d'oxygène lors de la fusion des éléments. La chambre de fusion à arc est ensuite fermée hermétiquement avant d'être pompée ($\approx 10^{-6}$ mbar) puis remplie de gaz neutre plusieurs fois. Pour notre préparation, une atmosphère de travail de 500 mbar d'argon a été choisie. Un générateur électrique permet d'appliquer une tension créant un courant de forte intensité entre les deux électrodes afin d'ioniser les atomes d'argon présents dans l'enceinte sous forme d'un plasma à haute température. La cathode de tungstène est manœuvrée au-dessus des morceaux de métal par un guidon de sorte que l'arc électrique puisse jaillir en un point précis choisi par l'expérimentateur. Une fois le plasma initié, les éléments sont fondus ensemble à haute température (de 2000 à 4000 K) pour former un lingot. Notons la grande différence de masse volumique (Al : 2.7 g.cm$^{-3}$ et Fe : 7.8 g.cm$^{-3}$) et de température de fusion (Al : 933 K et Fe : 1808 K). L'échantillon obtenu est retourné et refondu plusieurs fois pour assurer son homogénéité qui pourrait être compromise *a priori* par le fort gradient thermique entre le point d'impact de l'arc et le creuset. Il n'est pas exclu qu'un élément subisse une vaporisation ou une oxydation au cours de l'opération, ce qui peut entraîner une modification de stœchiométrie pour le composé obtenu. La fusion à arc est plutôt utilisée pour les petits échantillons (masse inférieure à 5 g), elle a l'avantage d'être rapide et permet d'atteindre des températures élevées. Pour des échantillons plus gros, on peut observer des problèmes d'inhomogénéité. En effet une plus grande surface de l'échantillon est en contact avec le creuset froid et la fusion des métaux peut être limitée. La lumière intense produite *in situ* est très dangereuse pour les yeux, il est essentiel de placer un écran filtrant approprié devant

la fenêtre d'observation. Une fois que le lingot est homogène et refroidi, la chambre est ensuite remplie d'air et ouverte pour retirer l'échantillon moulé. La chambre doit être correctement nettoyée après chaque préparation. Cette technique impliquant un refroidissement rapide de l'échantillon à la température ambiante, un traitement thermique est souvent nécessaire après la synthèse pour retrouver l'état d'équilibre thermodynamique. Dans notre cas, cette étape de recuit n'a pas été réalisée compte tenu du caractère métastable de la phase que nous souhaitons obtenir.

## I.2. Préparation des échantillons Al-Fe par fusion à arc

Trois types d'échantillons primaires Al-Fe ont été élaborés avec les compositions indiquées dans le tableau suivant ( 1.50 g pour chaque échantillon) :

| Labels échantillons | Al 90 | Al 95 | Al 98 |
|---|---|---|---|
| % atomique en Al | 90.0 | 95.0 | 98.0 |
| % massique en Al | 81.3 | 90.2 | 95.9 |
| % atomique en Fe | 10.0 | 5.0 | 2.0 |
| % massique en Fe | 18.7 | 9.8 | 4.1 |
| masse de Al (en g) pour 1.50 g | 1.23 | 1.36 | 1.44 |
| masse de Fe (en g) pour 1.50 g | 0.27 | 0.14 | 0.06 |

Elements chimiques utilisés : Al Alfa Aesar 3N lot IO9Q05 (impuretés en pourcentages massiques : Si 0.028 ; Fe 0.055 ; Zn 0.012 ; V 0.004 ; Ga 0.005), Fe Aldrich 3N8 lot 11915MS

Nous partons de ces compositions atomiques très riches en aluminium afin de tenter de faire apparaître la phase métastable $Al_9Fe_2$ mise en évidence par Simensen et Vellasamy [1] lors de l'étude menée en microscopie électronique sur la microstructure d'un alliage laminé de Al-Fe-Si en pourcentages massiques respectifs de 99.3, 0.5 et 0.2 %.
Pour nous donner les meilleures chances d'obtenir ce composé métastable, il est impératif de refroidir le plus vite possible le mélange Al-Fe au regard de la technique employée : pour cela, la puissance fournie par l'arc, d'abord réglée à la valeur maximale, est ensuite coupée brutalement c'est-à-dire sans diminution progressive. Par cette technique, la vitesse de refroidissement du mélange est de l'ordre de quelques centaines à quelques milliers de degrés par seconde. L'échantillon refroidi est récupéré et passe ensuite en métallographie. Une tranche est prélevée et polie au papier SiC 1200 puis traitée par une suspension de silice colloïdale (OP-S) 0.05 $\mu$m pendant 15 minutes. Un rinçage avec de l'eau et de l'éthanol est effectué avant que la surface soit repassée sur le drap imbibé de la suspension suspension OP-S avec de l'éthanol. Elle est ensuite observée au microscope optique pour un examen rapide de sa morphologie de surface.

Au microscope optique, et dans le cas de l'échantillon Al 95 seulement, nous observons la

présence d'étoiles à 10 branches plus ou moins fines entourées de cellules d'eutectique localisé dans les espaces interdendritiques (Voir Figure III.2 (2A)). Cette symétrie des étoiles suggère la possible formation d'une phase quasicristalline. Une zone agrandie de (1, cerclé A en rouge) reproduite en fausses couleurs (Voir Figure III.2 (3)) permet de mieux observer ces étoiles. Dans certaines zones, des morphologies allongées en aiguilles sont très orientées (1, cerclé B en rouge) et (2B), dans d'autres beaucoup moins. Sur cette même figure, on constate aussi la présence de morphologies globulaires dans la matrice d'aluminium comme en (1, cerclé C en rouge) et (2C)).

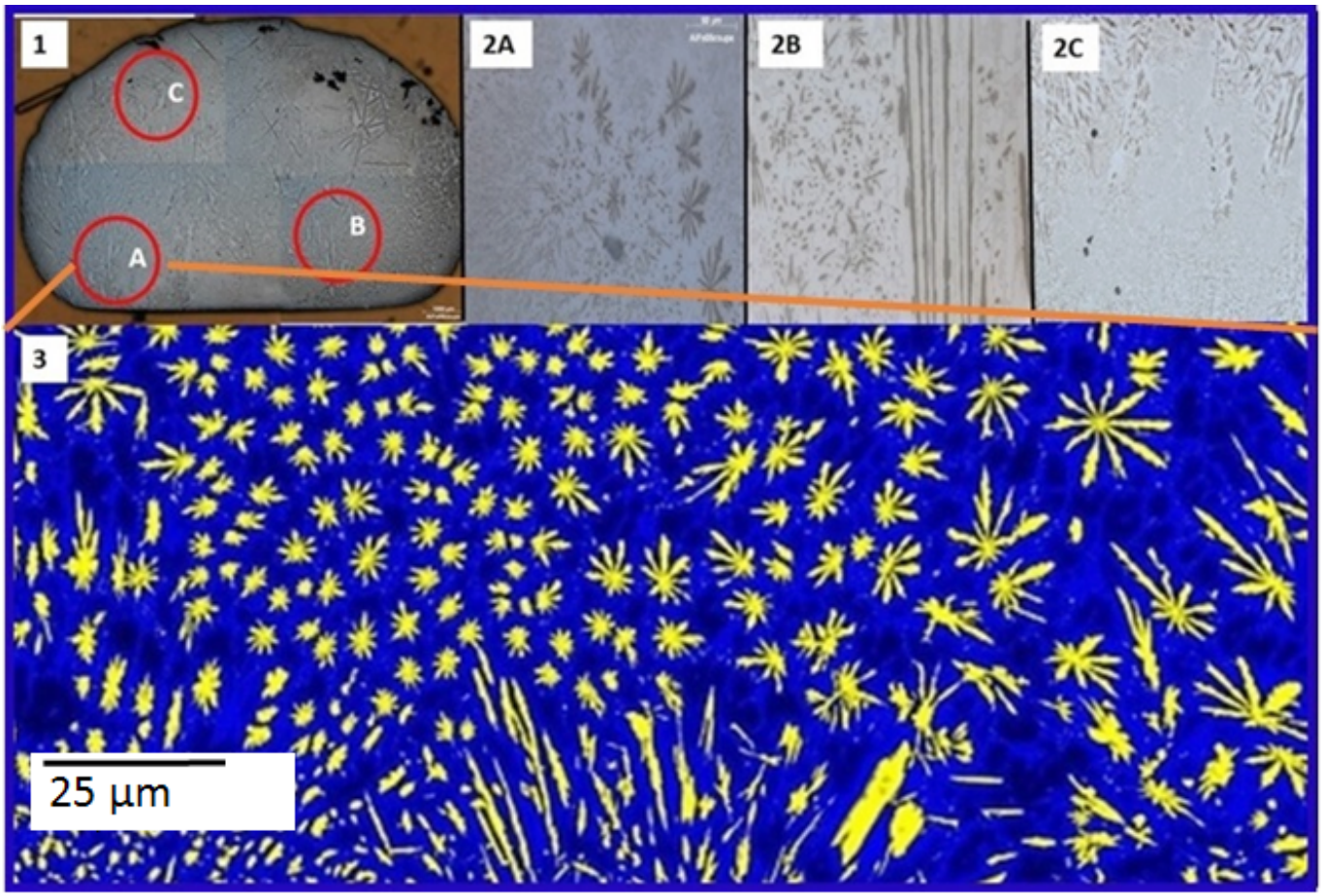



FIGURE *III.2:* (1) Tranche du massif Al 95 (gross. X 2), (2) Détail des différentes morphologies étoilées, aciculaires et globulaires (2A, 2B, 2C respectivement) observées en microscopie optique (gross. X 25), (3) Détail de la zone A observée en fausses couleurs (gross. X 25).

## I.3. Analyse des échantillons par diffraction des rayons X

Suite aux observations des différentes microstructures, une autre étape consiste à caractériser les phases en présence par diffraction des rayons X. De la poudre est prélevée sur l'échantillon en grattant sa surface à la lime diamantée. Les spectres de diffraction des rayons X ont été enregistrés à la longueur d'onde 1.54 Å (Cu $K_\alpha$). Leur interprétation a nécessité la base de données ICDD-PDF (pour International Center for Diffraction Data - Power Diffraction File) 2006. Le logiciel EVA (Bruker Company) a été utilisé pour obtenir les diagrammes "Intensité" (en Unités

Arbitraires) en fonction de l'angle $2\theta$.
Comme nous pouvons l'observer sur la Figure III.3, pour des valeurs de $2\theta$ comprises entre 20 et 50 °, les phases cristallines existant avec certitude dans les trois échantillons étudiés sont la phase Al cfc (référence ICDD-PDF 04-012-7848 en rouge) et la phase monoclinique $Al_{13}Fe_4$ (référence ICC-PDF 01-073-3008 en noir) bien que les pics relatifs à la phase $Al_{13}Fe_4$ soient moins visibles pour l'échantillon Al 98 . Les autres pics qui apparaissent dans le diagramme relatif à l'échantillon Al 90 et marqués d'un triangle bleu, pourraient être attribués à la phase $Al_5Fe_2$. Pour l'échantillon Al 98, le pic supplémentaire étoilé (*) appartient à la phase $Al_6Fe$.

Nous constatons que la phase $Al_9Fe_2$ n'est présente dans aucun des trois échantillons (un pic serait attendu à $2\theta$ = 48.5 °). Aucun pic ne correspond pour les phases stables comme $Al_9Co_2$ et $Al_9Ir_2$ isostructurales à la phase métastable recherchée.

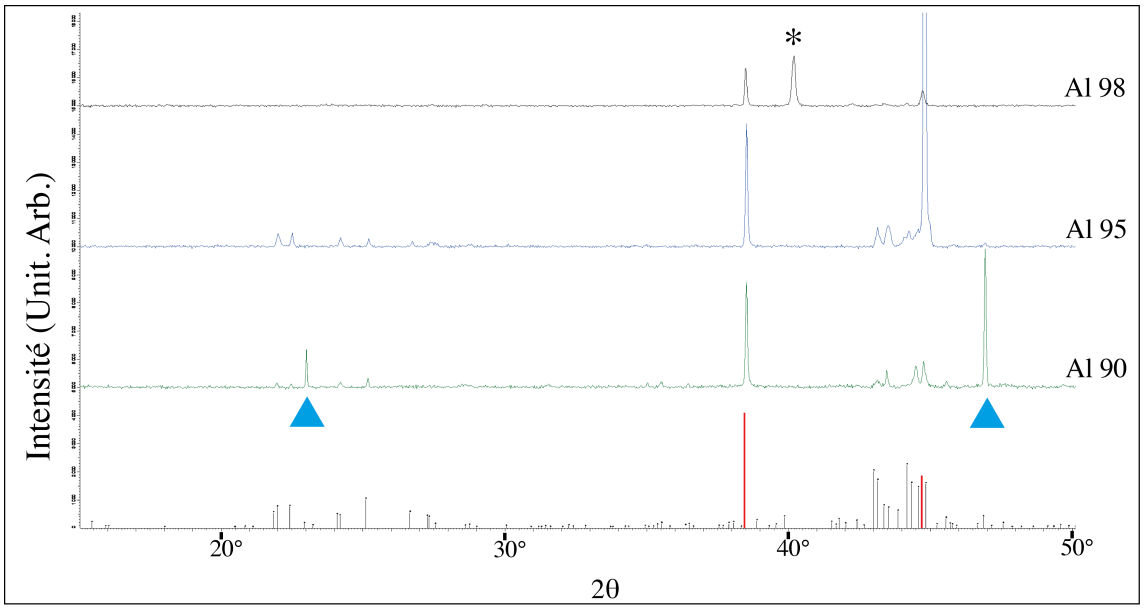



FIGURE *III.3:* Diagramme de rayons X sur poudre pour les 3 échantillons (Al 90, Al 95, Al 98) avec surimposition des pics de diffraction de Al-cfc en rouge et $Al_{13}Fe_4$ en gris perpendiculairement à l'axe des abscisses au bas du graphique. Les pics marqués par des triangles bleus sont attribués à la phase $Al_5Fe_2$ et par l'étoile à la phase $Al_6Fe$.

Nous allons désormais nous concentrer sur l'échantillon Al 95 afin de s'assurer que la phase $Al_9Fe_2$ n'est pas présente, même en faible quantité, mais aussi pour comprendre la microstructure des étoiles qui se sont formées et que l'on a observées en surface de cet échantillon suite à son refroidissement rapide.

## I.4. Caractérisations au microscope électronique à balayage (MEB)

Nous avons procédé à l'aide d'un MEB à filament de tungstène QUANTA 400 (FEI).

Comme nous venons de le voir (Figure III.2), l'utilisation d'un microscope optique permet

de repérer dans un premier temps la morphologie de l'échantillon Al 95 et le choix de régions significatives de la surface à étudier présentant des formes étoilées, aciculaires et globulaires. Le pouvoir de résolution d'un microscope optique étant limité par la longueur d'onde de la lumière visible utilisée, cet instrument ne permet pas d'observer des détails de taille inférieure au micromètre. Cette limite peut être contournée grâce au microscope électronique à balayage dans lequel les photons sont remplacés par des électrons dont les longueurs d'ondes associées sont inférieures. La microscopie électronique à balayage (SEM acronyme de Scanning Electron Microscopy) est une technique puissante d'observation de la topographie des surfaces, fondée sur la détection des électrons (secondaires et rétrodiffusés) et de photons X émergeant de la surface sondée sous l'impact d'un pinceau d'électrons incidents qui balaie ladite surface. (Voir Figure III.4)

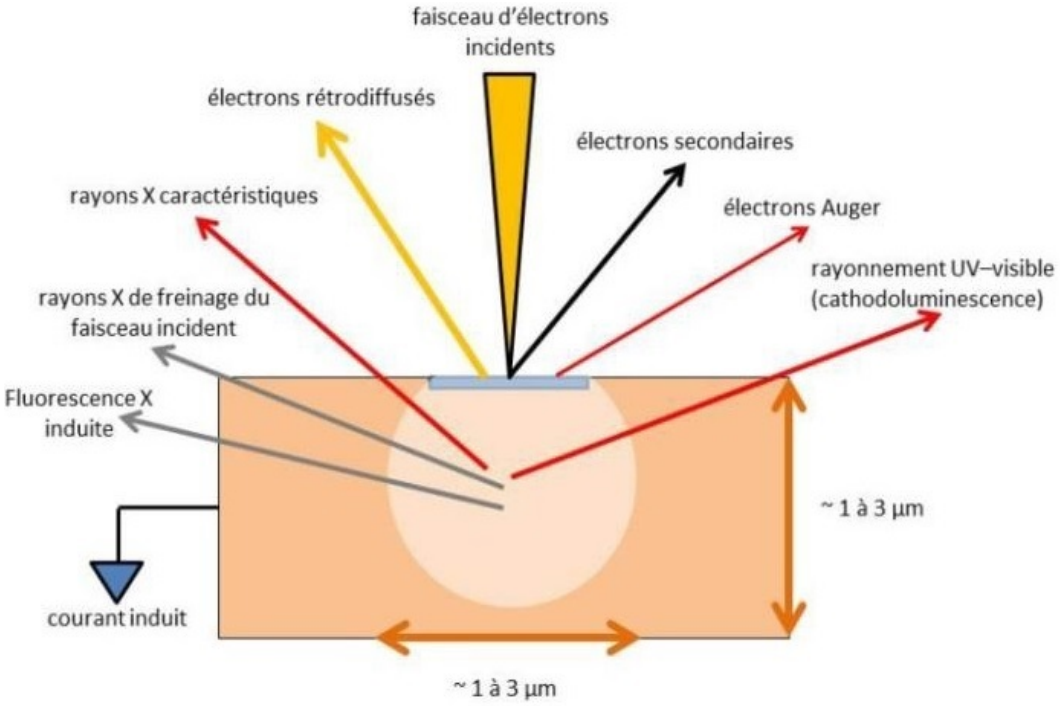



FIGURE *III.4:* Ensemble d'interactions possibles entre le faisceau incident d'électrons et l'échantillon dans un microscope électronique à balayage. Source : Laboratoire Centrale Supelec, Mécanique des Sols, Structures et Matériaux UMR 8579.

La microscopie électronique à balayage permet d'obtenir des informations sur l'échantillon grâce à des images, avec un pouvoir séparateur inférieur à 5 nm et une grande profondeur de champ. Plus précisément, nous pouvons dire que, dans ce type de microscope, des électrons sont émis par une cathode et qu'un détecteur de signaux provenant de leur interaction avec la "poire d'interaction" de l'échantillon fournit des informations sur la cible. En effet, de cette interaction avec l'échantillon sont issus différents types d'électrons, en particulier des électrons secondaires, produits de l'interaction entre le nuage électronique d'un atome proche de la surface de la cible et un électron incident. Des électrons rétrodiffusés hors de la cible peuvent provenir d'une

profondeur plus grande que celle des électrons secondaires. Le rendement de la rétrodiffusion dépend du numéro atomique de l'atome touché, de sorte qu'une zone riche en élément lourd apparaîtra plus claire sur l'image qu'une zone contenant un élément plus léger. L'image obtenue fournit, on le voit, des informations qualitatives sur les variations de composition chimique de la surface analysée.
Précisons enfin que pour réaliser une observation correcte de l'échantillon au MEB, comme précédemment pour le microscope optique, il est nécessaire de procéder à une préparation soignée. Afin de retirer la couche écrouie, l'échantillon poli au papier SiC à grain de plus en plus fin sur une plateforme rotative, subit ensuite un traitement dans une suspension colloïdale de silicium, à l'eau puis un rinçage dans un mélange eau-éthanol. La surface est enfin repassée sur le feutre imprégné de suspension colloïdale avec de l'éthanol, les colloïdes jouant un rôle d'abrasion mécanique.

### I.4.1. BSE et EDS

L'observation de la tranche de massif de l'échantillon Al 95 est réalisée au MEB Quanta. Notons qu'une symétrie d'ordre 10 apparaît dans les motifs en étoiles avec des dendrites apparentes sur chacune des branches de ces étoiles (Voir Figure III.2). Les mesures quantitatives réalisées sur une aiguille et sur un pétale c'est-à-dire une branche d'étoile (Voir Figure III.5) conduisent à une composition atomique de 70 à 75% d'aluminium et 25 à 30% de fer. Les données expérimentales laisseraient également penser que les globules sont plus riches en aluminium (jusqu'à 85%), mais ces objets étant très petits, il est probable que les mesures au MEB aient pris en compte l'aluminium de la matrice. Par ailleurs, le taux d'oxygène présent reste faible (de l'ordre de 2%) mais semble plus important dans les aiguilles et pétales que dans la matrice et les globules. Aiguilles et étoiles, dont les vues ont été agrandies dans la Figure III.5 (A) et (B), ont, aux écarts expérimentaux près, une même composition sensiblement constante en aluminium et en fer.

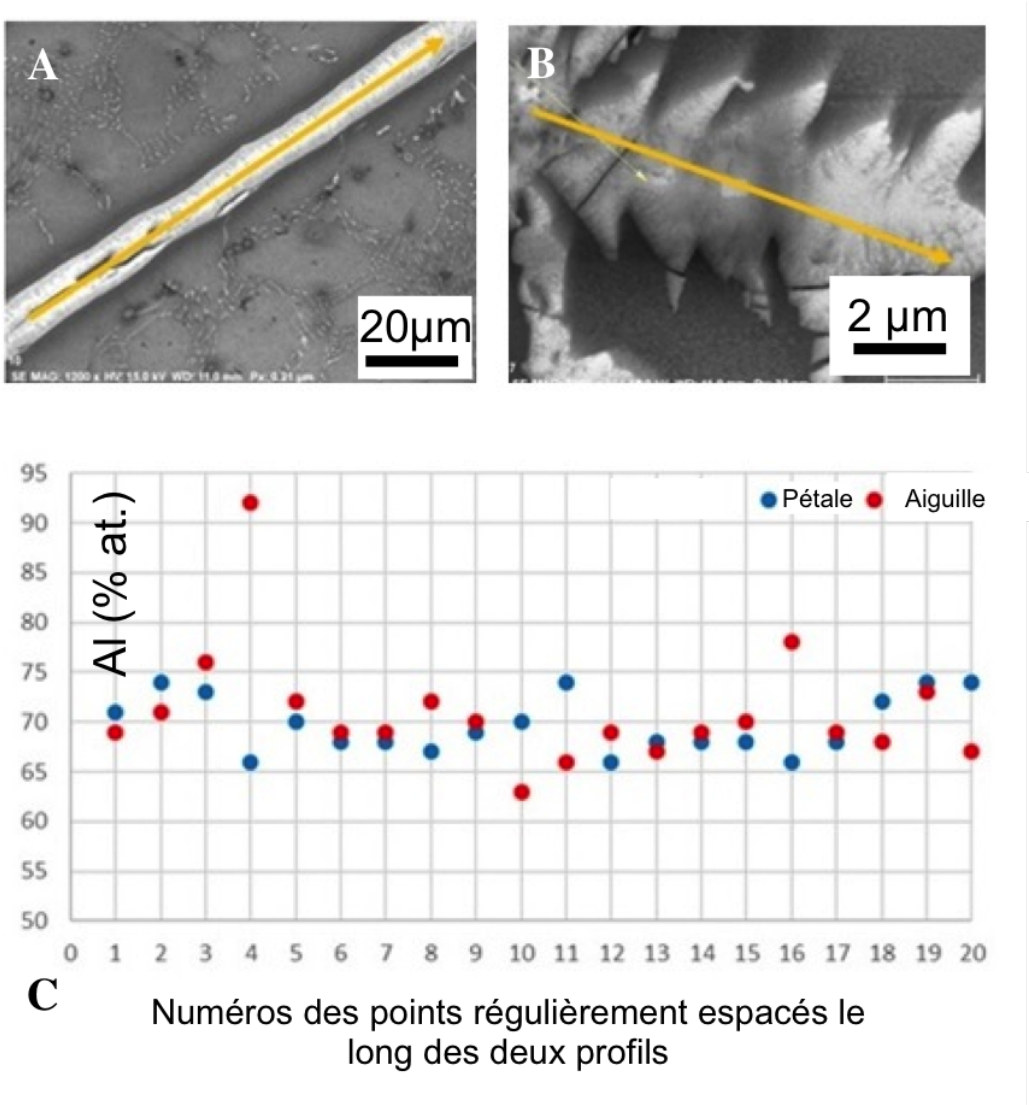



FIGURE *III.5:* (C) Représentation graphique de la composition atomique en aluminum en 20 points régulièrement espacés le long des profils fléchés en jaune sur l'aiguille (A, cercles pleins rouges) et sur le pétale (B, cercles pleins bleus) vus en MEB.

### I.4.2. EBSD

#### a) Technique expérimentale

La technique expérimentale de diffraction des électrons rétrodiffusés (Electron Back-Scattered Diffraction soit EBSD en anglais) est un outil d'investigation primordial et très répandu dans les laboratoires dédiés à la science des matériaux. Nishikawa et Kikuchi en furent les pionniers en 1928. De nombreux ouvrages traitent de ses récents développements et de son fonctionnement [10-13]. Le microscope électronique à balayage, outre son grand pouvoir de résolution, peut être couplé avec un détecteur spécifique EBSD pour une caractérisation quantitative des microstructures d'un matériau cristallin à partir de l'analyse cristallographique basée sur l'exploitation des diagrammes de diffraction des électrons rétrodiffusés.

Les cristallites d'un matériau de structure polycristalline possèdent en général des orientations cristallographiques préférentielles, compte tenu des transformations thermodynamiques liées à l'élaboration dudit matériau. Son analyse par diffraction des rayons X permet de quantifier sa texture, mais ne permet pas d'accéder à la distribution spatiale des orientations des grains dans le polycristal. Pour pallier cette limite, on utilise un canon à électrons dont l'énergie incidente est de quelques dizaines de keV et un courant variant de 5 à 20 nA. Il est nécessaire d'avoir recours à une approche locale décrivant à la fois la microstructure (taille et forme des grains, défauts, identification de phases) et la microtexture (orientation cristallographique des grains par rapport à un repère lié à l'échantillon) en surface c'est-à-dire à quelques nm de profondeur. La connaissance de ces paramètres et la relation entre eux sont essentielles pour optimiser, par exemple, les propriétés physico-chimiques d'un matériau polycristallin, mono ou souvent polyphasé. Afin de préserver la structure cristalline de l'échantillon au voisinage de la surface étudiée, notons la nécessité de travailler avec des échantillons parfaitement polis, sans écrouissage et en limitant la contamination ou l'oxydation de surface. En effet, la profondeur d'échappement des électrons qui contribuent à la formation du diagramme de diffraction est très faible (de l'ordre de 10 à 20 nm). La diffraction des électrons rétrodiffusés dans un microscope électronique à balayage permet la construction de cartographies d'orientations et le calcul de la fonction de distribution des orientations cristallines [12].

Les trois principaux paramètres géométriques relatifs au microscope électronique à balayage, dans la configuration EBSD, sont la distance échantillon-écran, l'inclinaison de l'échantillon et la distance de travail. Le premier est en principe fixé par construction du microscope. L'échantillon cristallin poli-miroir est inséré dans le MEB et incliné de sorte que l'angle existant entre sa surface et le faisceau d'électrons incident soit égal à 70 degrés, ce qui représente un bon compromis entre l'utilisation (ne pas endommager les différents capteurs implantés dans l'appareil) tout en contournant les effets néfastes de rugosité résiduelle de l'échantillon et l'obtention du coefficient de rétrodiffusion optimal. La considération majeure lors du choix de la distance de travail est de localiser l'échantillon de sorte que les électrons soient rétrodiffusés de l'échantillon vers la caméra, tout en évitant le risque de collision avec les éléments du microscope. Pour cela, les valeurs typiques de ce paramètre vont de 10 à 25 mm. Sous l'effet des interactions élastiques ou non-élastiques avec les atomes de la surface de l'échantillon, les électrons focalisés sur l'échantillon sont diffusés et ralentis dans le matériau et une fraction d'entre eux est rétrodiffusée hors de la cible, fraction d'autant plus grande que le numéro atomique de la cible est grand et que l'angle d'inclinaison augmente. Avant de sortir de l'échantillon, une proportion minoritaire des électrons rétrodiffusés subit la diffraction de Bragg sur certaines familles de plans cristallins, ce qui donne lieu aux diagrammes de Kikuchi. Pour une famille de plans, la diffraction s'effectue suivant deux cônes dits "de Kossel", très ouverts, dont la trace sur l'écran placé face à l'échantillon, fait apparaître deux lignes hyperboliques presque rectilignes qui délimitent une bande

de Kikuchi capturée par une caméra (voir Figure III.6). La largeur d'une bande est inversement proportionnelle à la distance entre les plans diffractants, et les intersections entre les bandes correspondent à des directions cristallographiques. Toutes les familles de plans diffractants satisfaisant à la condition de Bragg formant une bande sur l'écran, on obtient un diagramme de diffraction. [12].

Les figures de pôles associées aux cartographies EBSD sont utilisées pour décrire les orientations cristallines. Il s'agit d'une projection stéréographique, sur le plan de l'échantillon, de la distribution de la densité de pôles d'une famille de plans {hkl}. Considérons un cristal de structure donnée, possédant une orientation donnée. Les normales à une famille de plans du cristal, par exemple les plans {100}, intersectent la sphère des pôles, c'est-à-dire la sphère imaginaire centrée sur le grain considéré, en des points caractéristiques de l'hémisphère nord (respectivement sud) dont la position est fonction de l'orientation du cristal dans le repère échantillon. On utilise le pôle sud (nord respectivement) comme pôle de projection de ces points sur le plan équatorial de la sphère des pôles. On obtient alors la figure de pôles {100} du cristal considéré. Si un pôle est présent au centre de la figure de pôles, cela signifie que la famille de plans correspondante est une orientation présente au sein de l'échantillon. A chaque famille de plans {hkl} est associée une figure de pôles, et la figure de pôles {hkl} globale de l'échantillon polycristallin est la superposition des figures de pôles {hkl} des différents grains pondérée par leurs fractions volumiques [12].

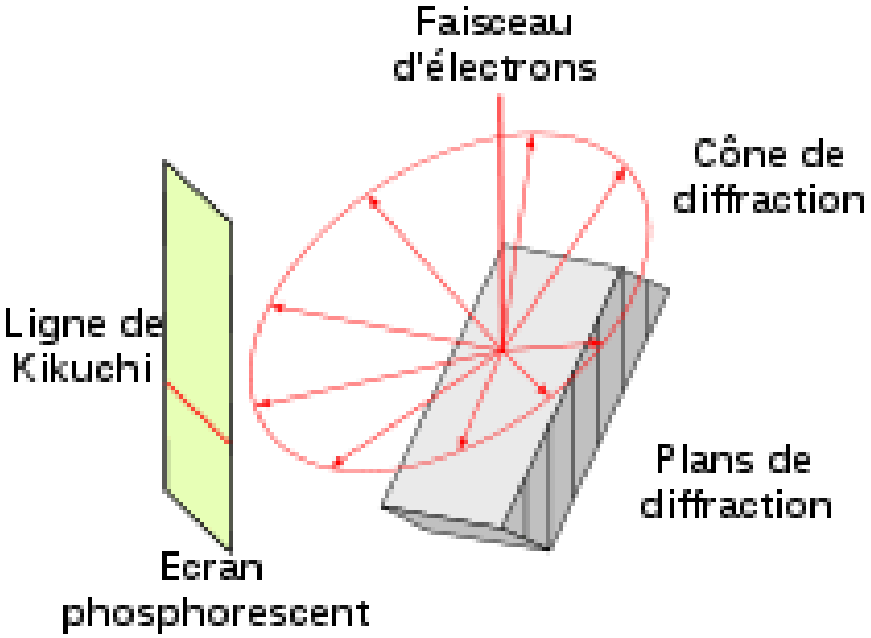



FIGURE *III.6:* Principe de la chambre du MEB en EBSD et formation des bandes de Kikuchi. Source : Ref [14]

.

**b) Résultats**

Nous avons utilisé le dispositif EBSD du microscope ZEISS FEI (source FEG) au sein de notre laboratoire, avec S. Mathieu, Ingénieure d'études au Centre de Compétences Microscopie, Microsondes, Métallographie CC3M.

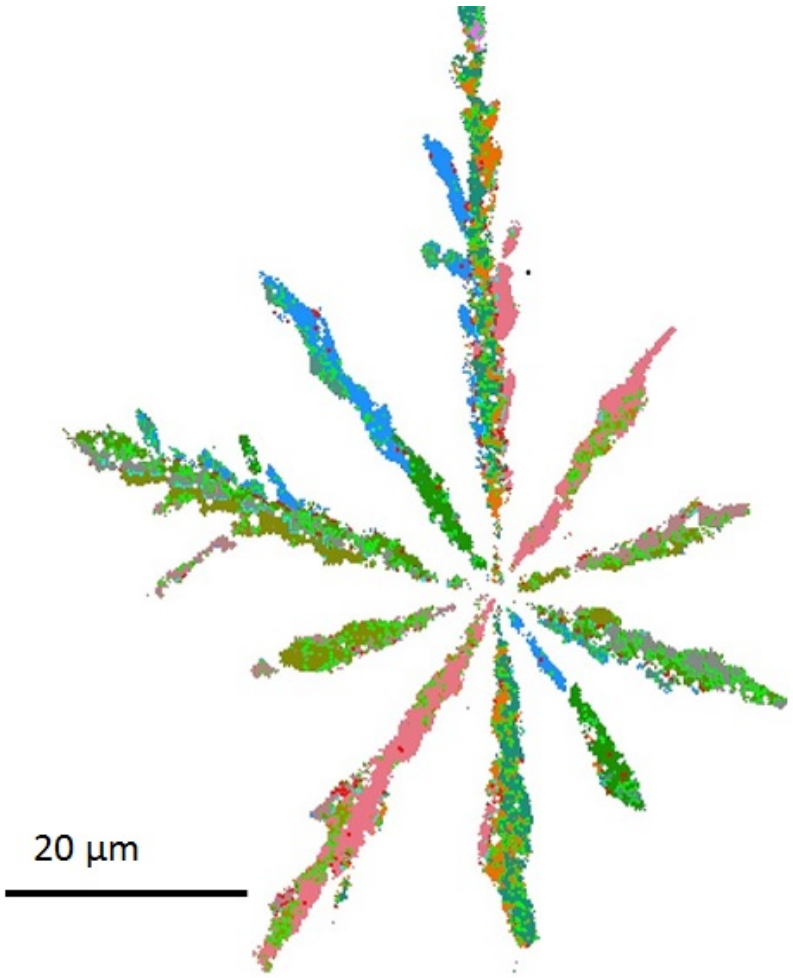



FIGURE *III.7:* Cartographie d'orientation EBSD sur MEB ZEISS sur une étoile de l'échantillon. Les angles d'Euler sont représentés ici en fausses couleurs.

Nous avons enregistré l'image d'une étoile complète à 10 branches. (Voir Figure III.7). Les données fournies par nos mesures EBSD effectuées sur le MEB ZEISS (équipement de notre laboratoire) ont été exploitées grâce au logiciel Channel 5 de la Société HKL, avec la contribution de J. Zollinger, enseignant-chercheur à l'IJL. Pour commencer l'exploitation des mesures, un traitement des données est nécessaire. Les données d'orientations brutes contiennent des pixels non indexés ou mal indexés. Par conséquent, elles doivent être prétraitées pour supprimer les erreurs d'indexation et extrapoler les pixels non indexés à l'aide de l'indexation de pixels voisins. Les joints de grain sont définis par une désorientation entre grains voisins supérieure à 5°.

Cette cartographie obtenue sur le MEB ZEISS met en évidence un nombre conséquent de joints de grains et nous informe sur leur orientation, leur forme et leur taille micrométrique. La matrice et les zones séparant les pétales correspondent à l'aluminium pur (probablement en réalité $\alpha$-Al [15]). En cohérence avec les mesures de diffraction des rayons X, nous sommes en présence du composé $Al_{13}Fe_4$, dit approximant de la phase quasicristalline décagonale. Les paramètres de la maille élémentaire sont les suivants : $a$ = 15.492 Å, $b$ = 8.078 Å, $c$ = 12.471 Å avec $\beta$ = 107.69° (symbole de Pearson $mC102$) [16]. Composée de 102 atomes par maille élémentaire, la structure de cet approximant peut être décrite selon la direction [010] comme un empilement de plans plats et de plans corrugués, présentant chacun une symétrie d'ordre pseudo-10 (p-10f). Les plans apparaissent dans cette structure monoclinique en 0 et 1/2 (plans plats) et en 1/4 et 3/4 plans corrugués. En 3-dimensions, la structure peut être décrite géométriquement en utilisant des agrégats bipyramides pentagonaux contenant 23 atomes [17]. La périodicité de 8.078 Å le long de l'axe $b$ et les 4 couches p-10f perpendiculaires à cet axe dans la maille élémentaire sont à rapprocher de ce qui est présenté dans la phase quasicristalline décagonale. En effet, la structure décagonale $d$-Al-Fe peut être décrite comme un empilement périodique (période égale à $2\times b$ = 1.65 nm [18]) selon la direction [00001] de plans quasipériodiques d'ordre 10. L'ensemble de ces considérations est schématisé sur la Figure III.8 (A) qui indique également la présence de deux directions d'ordre 2 (2-f) non équivalentes dans les plans quasipériodiques mais aussi la structure $Al_{13}Fe_4$ perpendiculairement à la direction [010] (Voir Figure III.8 (B)). Autour du germe central constitué par la phase décagonale, croissent les dix branches de l'étoile. Leurs axes $c$ forment entre eux des angles de 36°.

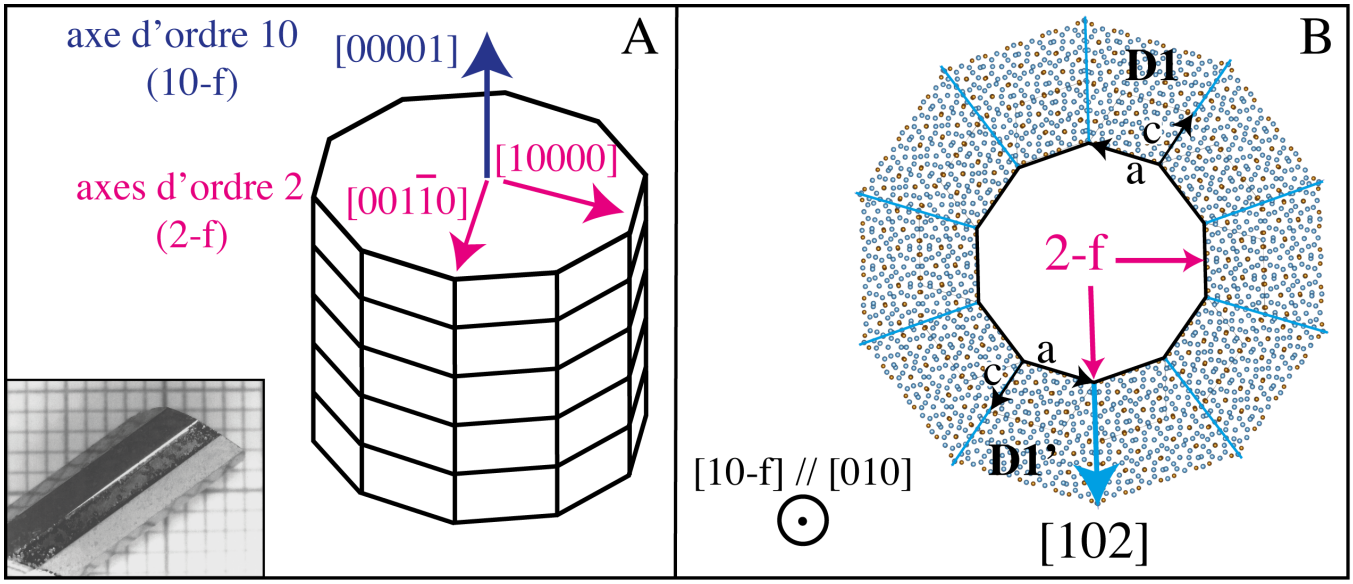



FIGURE *III.8:* (A) Représentation d'un monocristal décagonal et illustration avec le système Al-Ni-Co en médaillon (Ref [19]), (B) Axe d'ordre 10 du quasicristal décagonal et direction [010] de $Al_{13}Fe_4$ (d'ordre pseudo-10) parallèles. Autour du germe central constitué par la phase décagonale, croissent les dix branches de l'étoile. Leurs axes *c* forment entre eux des angles de 36°.

Outre l'étude globale de l'étoile à 10 branches, une analyse plus fine de la cartographie EBSD conduit à l'identification de plusieurs joints de grains possédant des relations d'orientation particulières. Au centre et le long de la branche présentée en Figure III.9 (A), nous observons une alternance entre deux types de grains colorés en vert foncé et en orange. Deux autres grains, en bleu et en rose, sont également identifiés respectivement à gauche et à droite de cette dendrite. Afin de comprendre les orientations respectives de ces grains, il convient de se concentrer sur les figures de pôles de la Figure III.9 (B). La première conclusion qui peut être dressée est que tous les grains $Al_{13}Fe_4$ partagent une même orientation [010]. Cette direction perpendiculaire au plan de notre page de manuscrit, est également perpendiculaire aux directions de croissance des dendrites. Ceci se traduit par une coïncidence en un seul point central pour tous les grains pour la direction [010]. Ces observations montrent que l'orientation des grains n'est pas aléatoire et que certaines familles de plans sont majoritairement présentes. Ces résultats nous renseignent sur les mécanismes de germination et de croissance de cette phase. L'examen de la figure de pôles pour les directions [100] indique que les grains vert foncé et orange partagent une direction [100] commune, les directions [100] des deux autres grains étant distribuées à $\pm 36°$ de ceux-ci. De la même manière, les grains bleus et vert foncé ont des directions communes [001] ainsi que les grains roses et orange. Les directions [001] des paires vert foncé/bleu et rose/orange forment également un angle de 36°.

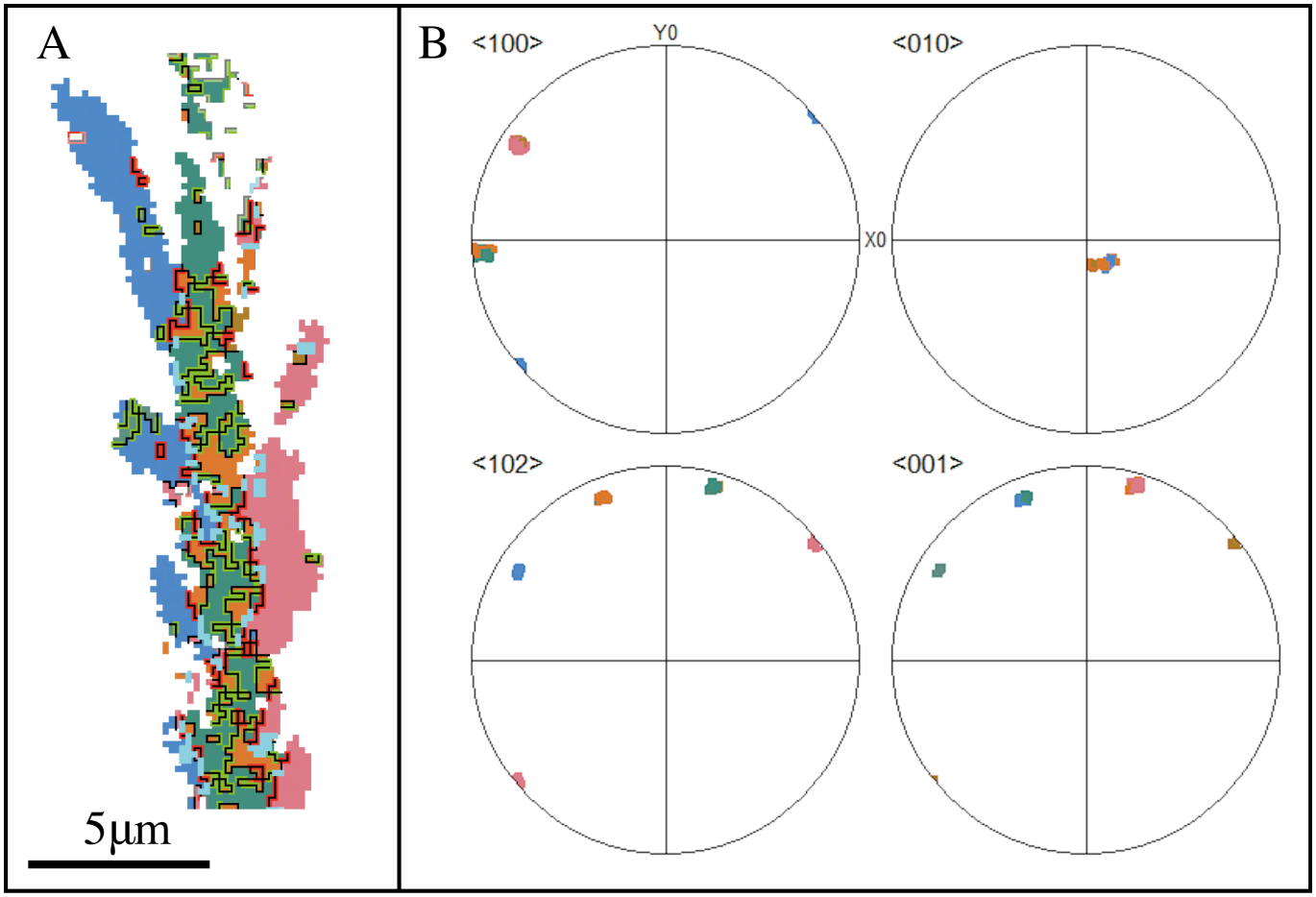



FIGURE *III.9:* Cartographie réalisée sur l'une des 10 branches d'une étoile de l'échantillon. (A) Représentation en fausses couleurs des angles d'Euler sur laquelle figurent les grains (en bleu, vert, orange et rose) possédant des orientations azimutales différentes et les joints de grains (en rouge, bleu clair et vert clair) ; (B) Les figures de pôles associées pour cette même branche avec le même code couleur qu'en (A) montrent que tous les grains partagent la direction commune [010].

Enfin, l'analyse des directions [102] reflète à nouveau une distribution distincte des 4 grains avec un angle de 36° entre les grains roses et verts, verts et orange ainsi que orange et bleus. Cette direction [102] est assez particulière puisqu'elle fait approximativement un angle de 36° avec la direction [001] de $Al_{13}Fe_4$. Il est important, à ce stade, de noter que les couleurs, et donc les orientations des grains dans les branches opposées, sont identiques comme nous pouvons l'observer sur la Figure III.7.

Afin d'identifier les relations d'orientation particulières entre grains voisins dans une branche de dendrite, nous nous sommes concentrés sur la désorientation de grains adjacents. Trois couleurs de joints de grains apparaissent : le rouge entre les grains vert foncé et roses et entre les grains orange et bleus, le bleu clair entre les grains vert foncé et bleus et les grains orange et roses, pour finir avec le vert clair entre les grains vert foncé et orange. Ces couleurs

de joints de grains ont permis d'orienter mutuellement les 4 types de grains identifiés dans la dendrite.
Ainsi, nous pouvons constater par exemple que l'angle entre les deux directions [001] des grains vert foncé et orange est en fait de 144° (180°-36°). De cette analyse, nous constatons d'une part l'existence d'un plan de macle (100) entre les grains roses et orange mais aussi entre les grains vert foncé et bleus. Il est également intéressant de souligner le parallélisme entre la direction [102] du grain orange et les directions [001] des grains vert foncé et bleus. Ce parallélisme se retrouve aussi entre la direction [102] du grain vert foncé et les directions [001] des grains orange et roses (Voir Figure III.10). Un maclage selon le plan $(20\bar{1})$ (plan parallèle à la direction [102]), suivi d'un maclage selon le plan (001) de la nouvelle orientation, permet de passer du grain orange au grain bleu. La transformation du grain vert foncé en rose est possible suite à un double maclage selon le plan $(20\bar{1})$ puis le plan (001) de la nouvelle orientation.

L'analyse réalisée pour cette branche de l'étoile peut s'appliquer aux 9 autres branches.

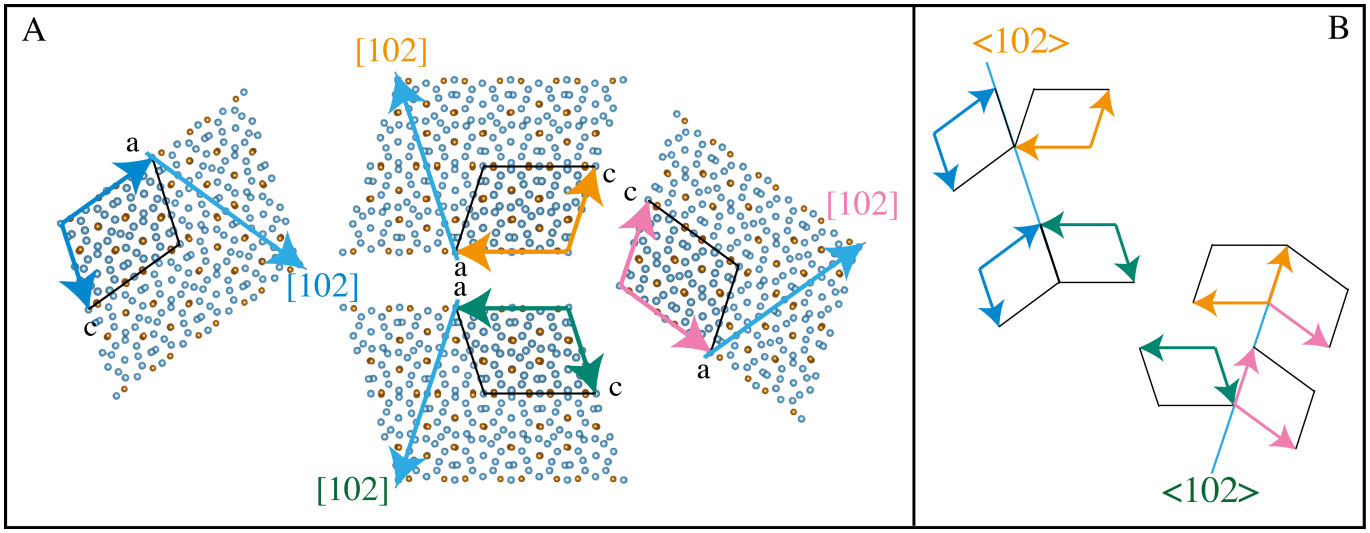



FIGURE *III.10:* (A) Structure $Al_{13}Fe_4$ et orientations des différents grains au sein d'une même branche ; (B) Relations de maclage entre les différents grains bleus, orange, roses et vert foncé considérés par paires.

Lors de sa croissance, un grain peut macler dans un plan par accident de croissance. Si le grain macle une seconde fois, soit la macle se forme dans le même plan que la première fois et crée des macles parallèles complètes, soit une nouvelle macle est créée dans un autre plan. Dans ce dernier cas, il est géométriquement possible, si la croissance du grain continue, que les deux macles formées se rencontrent. Cette rencontre crée nécessairement une macle secondaire. C'est probablement le scénario rencontré dans le cas présent et qui pourrait expliquer les relations de maclage observées entre les grains orange et bleus mais aussi vert foncé et roses.

### c) Mécanismes de croissance des étoiles à 10 branches de $Al_{13}Fe_4$

Par solidification rapide de mélanges binaires d'aluminium et de fer très riches en aluminium (85 à 95% at.), il est possible de former de manière potentiellement complexe, toute une variété de phases allant des métastables (par exemple décagonale, tétragonale centrée $Al_mFe$, monoclinique $Al_9Fe_2$, orthorhombique $Al_6Fe$) jusqu'aux phases stables ($Al_{13}Fe_4$,...). Cette variété est liée à la composition du mélange initial et à la vitesse du refroidissement. [9, 15, 20, 21]. En fonction des techniques d'élaboration employées, il est ainsi possible d'obtenir une coexistence de plusieurs phases métastables et stables. C'est précisément ce qui a été rapporté par Fung [18] lors de l'observation par microscopie électronique en transmission d'un alliage Al-14% at. Fe obtenu par solidification rapide. Cette étude montre la formation d'une étoile à 10 branches constituée de la phase $Al_{13}Fe_4$. Toutes les branches partagent une direction commune [010]. Les branches sont caractérisées par de nombreuses fautes d'empilement et joints de macle qui mènent à des bandes parallèles très contrastées en MET. Ces dernières sont perpendiculaires à la direction de croissance des branches. Un des faits les plus marquants de cette étude repose sur la démonstration d'une coexistence de la phase décagonale Al-Fe avec l'approximant $Al_{13}Fe_4$. Grâce à l'analyse des clichés de diffraction sur les différents grains, il apparaît que la direction [010] de la phase périodique est parallèle à l'axe d'ordre 10 du quasicristal décagonal. Comme il a été mentionné précédemment, cette relation d'orientation est cohérente avec le bon accord entre les périodes des phases décagonale et monoclinique le long des directions 10-f et p-10f. Enfin, un recuit de l'échantillon *in situ* démontre la décomposition de la phase apériodique en la phase approximante [18].

De telles étoiles similaires à $Al_{13}Fe_4$ ont également été identifiées par Kim *et al.* [15] sur des rubans obtenus par hypertrempe sur roue à partir d'un alliage de composition initiale Al-20% at. Fe. Pour des compositions différentes de 5 à 20 % at. Fe et pour des vitesses de refroidissement variées, apparaissent des phases métastables dont une phase microquasicristalline décagonale, $Al_mFe$, ainsi que $Al_6Fe$ dans un ordre de stabilité thermodynamique croissante. La phase microquasicristalline (échantillon Al-5% at. Fe) est considérée comme formée d'amas de particules icosaédriques nanométriques aléatoirement orientées [15].

Comparée aux travaux cités ci-dessus, l'étoile à 10 branches de la Figure III.9 a été obtenue par fusion à arc pour une composition initiale de Al 5% at. Fe, c'est-à-dire avec un refroidissement plus lent qu'en hypertrempe sur roue et une composition en fer plus faible. Ceci conduit à des différences notoires à la fois sur la taille des dendrites, sur les macles mais aussi sur les phases en présence. Hormis les deux phases stables (Al et $Al_{13}Fe_4$), aucune phase métastable n'a pu être détectée. Les cartographies EBSD démontrent la présence de dendrites que nous qualifierons de "triplons" avec un axe de croissance proche de la direction [001]. Cette orientation préférentielle de croissance est particulièrement visible pour les grains bleus et roses allongés

selon [001]. L'alternance entre grains vert foncé et orange au centre de la dendrite se traduit par un zig-zag de l'axe *c* le long de la dendrite. Nous pouvons également noter que la taille des étoiles obtenues dans notre étude est très supérieure à celle rapportée par hypertrempe sur roue. En adéquation avec les travaux de Hiraga *et al.* [22], nous retrouvons majoritairement les plans de macles (100) et (001) mais aussi indirectement $(20\bar{1})$. Il faut rappeler ici que les macles sont intrinsèques au système $Al_{13}Fe_4$ et se retrouvent également dans des monocristaux obtenus par croissance Czochralski.

D'après les observations de Fung [18], nous comprenons bien qu'il existe un lien entre la phase décagonale Al-Fe et la croissance d'une étoile à 10 dendrites de l'approximant $Al_{13}Fe_4$, mais comment expliquer cette croissance si particulière ? Lors de l'élaboration de notre échantillon, nous pouvons nous attendre dans un premier temps à la présence d'un ordre local icosaédrique (ISRO pour Icosahedral Short Range Order) en phase liquide. Proposé par Frank [23] pour expliquer la surfusion importante observée dans de nombreux métaux, cet ISRO a été mis en évidence pour plusieurs métaux en fusion et surfusion mais aussi pour une composition menant à la formation du quasicristal décagonal $Al_{65}Cu_{25}Co_{10}$ [24]. De plus, des travaux sur les énergies d'interface entre les quasicristaux décagonaux $Al_{65}Cu_{25}Co_{10}$ et icosaédriques $Al_{60}Cu_{34}Fe_6$ ont mis en lumière des énergies d'interface bien plus basses pour les phases quasicristallines que pour des phases cristallines dites "classiques". La raison invoquée est une plus grande similarité structurale entre le solide quasicristallin et le liquide. Il est probable qu'un mécanisme similaire soit présent dans le système Al-Fe pour lequel des particules icosaédriques nanométriques ont été identifiées [15].

Il est donc raisonnable de postuler que de cet ordre local icosaédrique croît la phase décagonale menant à des grains de haute qualité structurale comme l'ont présenté Fung *et al.* [18]. La Figure III.8 (A) montre que les quasicristaux décagonaux sont généralement très facettés avec des facettes d'ordre 2 particulièrement visibles (voir également la Figure (b) en référence [25] pour des quasicristaux décagonaux facettés de taille micrométrique). La décomposition de la phase décagonale en phase approximante a été confirmée par Fung *et al.* [18]. Nous proposons ainsi que lors de cette décomposition, la croissance de la phase $Al_{13}Fe_4$ s'opère sur les 10 faces du grain facetté. L'orientation naturelle entre le quasicristal et l'approximant résulte des axes 10-f et p-10f parallèles entre les deux phases. La Figure III.9 montre que les direction $\vec{c}$ et -$\vec{c}$ semblent être des directions de croissance rapide. Le matériau $Al_{13}Fe_4$, qui n'est autre que l'approximant du quasicristal, tend à croître à partir du plan $(\vec{a},\vec{b})$ qui minimiserait son énergie d'interface. Mais, les axes de croissance rapide comme l'axe $\vec{c}$ n'étant pas perpendiculaires à ce plan, le matériau macle de façon à pouvoir croître plus vite et maximiser la quantité d'interface $(\vec{a},\vec{b})$, comme on peut le voir sur la Figure III.10.
Les plans (010) sont alors parallèles aux plans quasicristallins bidimensionnels. Dans nos conditions d'élaboration, la disparition de la phase décagonale est *a priori* totale. Dans ce mécanisme

de germination, l'orientation des grains opposés (voir D1 et D1' en Figure III.8 (B)) est identique, ce qui est vérifié expérimentalement par EBSD. La direction [102] d'un domaine est ici parallèle à la direction [001] du domaine adjacent dans le sens anti-horaire. Ces directions sont elles-mêmes alignées avec l'axe 2-f $[001\bar{1}0]$.

Ces étapes successives sont nécessaires pour comprendre la microstructure à 10 dendrites. Elles rappellent l'hypothèse formulée par Kurtuldu et Rappaz [26-28] pour expliquer le nombre important de grains voisins en relation de macle dans les systèmes Cr :Al-Zn et Ir :Au-Cu-Ag. L'ajout en quantité minime de Cr et Ir conduit à un affinement des grains cfc. Ces derniers présentent alors des relations d'orientation compatibles avec l'icosaèdre ou avec une géométrie d'icosaèdres imbriqués. Les résultats en EBSD permettent de conclure à une croissance hétéroépitaxiale des grains à partir des faces d'une phase quasicristalline icosaédrique avec la relation suivante pour le système Al-Zn : $111_{fcc} \mid 110_{fcc} \perp$ 3-fold | 2-fold. Ces travaux démontrent l'existence de phases quasicristallines icosaédriques précédant la formation de grains cfc mais aussi son importance sur la germination et les relations de macle obtenues entre grains voisins.

Dans les sections qui suivent, les étoiles issues de notre élaboration par fusion à arc seront caractérisées à la fois en surface par spectroscopie Auger mais aussi par MET. Pour cette partie, l'objectif sera d'analyser si au cœur de l'étoile persiste une phase métastable (décagonale, $Al_9Fe_2$, $Al_6Fe$, ...).

### I.4.3. Spectroscopie Auger

Les résultats obtenus en EBSD nous ont permis de conclure à la formation de la seule phase binaire $Al_{13}Fe_4$ au sein de la matrice d'aluminium. Pour confirmer cette analyse, nous recourons à la cartographie Auger concernant la chimie de surface de notre échantillon.

Avec Vincent Fournée, responsable de notre équipe de recherche, nous avons recueilli les cartographies Auger sur la plateforme SCAN du tube Da$\nu$m au sein de notre laboratoire, conformément à la technique décrite au Chapitre I. La Figure III.11 dévoile que seules les 10 branches de l'étoile sont constituées de la phase $Al_{13}Fe_4$ (en bleu) sur la figure. La matrice est constituée par la phase Al (en rouge). En blanc, sur cette même figure se trouvent les points non indexés qui représentent 37 % de la surface totale visible. Pour diminuer ce pourcentage, il faut trouver un compromis entre tous les paramètres d'acquisition et associer aux points non indexés les orientations de leurs voisins immédiats.
Les spectres sont usuellement enregistrés dans le mode « dérivé » (analogique) où on obtient la dérivée de la courbe de distribution en énergie dN(E)/dE ou EdN(E)/dE pour les alliages métalliques complexes. Cette courbe facilite l'identification et la mesure des pics Auger.

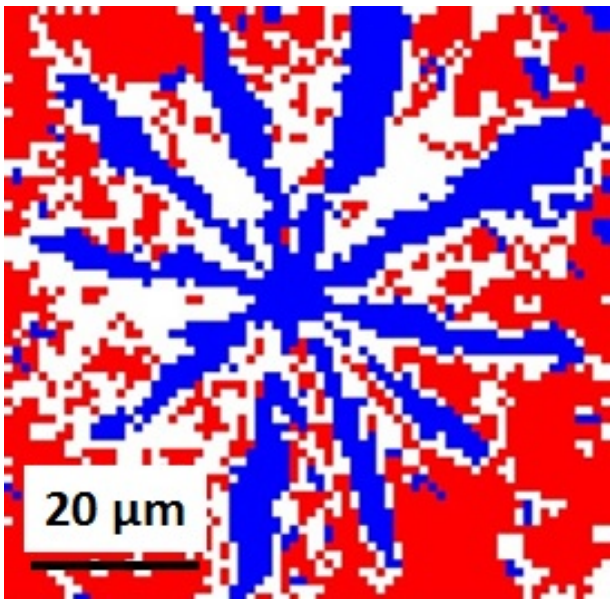



FIGURE *III.11:* Cartographie EBSD (SCAN Tube Daνm) sur une étoile de l'échantillon : Représentation des phases Al en rouge et $Al_{13}Fe_4$ en bleu.

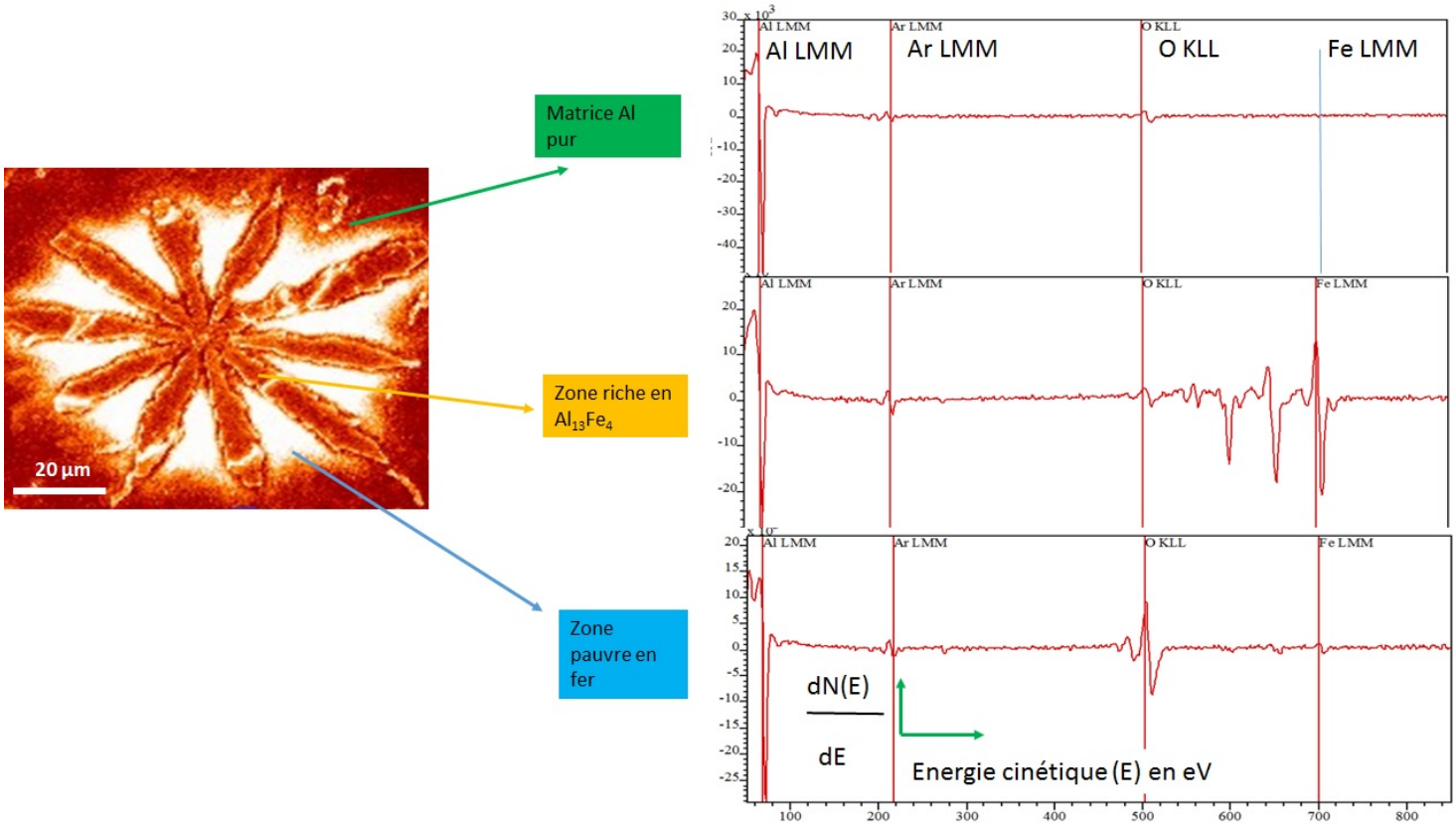



FIGURE *III.12:* (A gauche) Cartographie Auger obtenue sur SCAN ; (A droite) Spectes Auger extraits en différents points de la cartographie mettant en évidence la matrice Al (flèche verte), la zone riche en $Al_{13}Fe_4$ (flèche jaune) et la zone pauvre en fer (flèche bleue).

Un bombardement préférentiel peut induire des artefacts comme un enrichissement artificiel en un des éléments de la surface analysée. Le bombardement d'un échantillon est une étape indispensable dans la préparation d'une surface propre. Pour autant, certains auteurs [16,29,30] signalent que lors du bombardement ionique sous $Ar^+$, la surface ciblée subit une déplétion préférentielle en aluminium, conduisant à un appauvrissement en cet élément à la surface. Sur la Figure III.12, on peut mesurer les intensités de pic à pic des spectres Auger pour Al LMM et Fe LMM dans le spectre central relatif à la zone riche en $Al_{13}Fe_4$. Prenant en compte les sections efficaces de photoionisation correspondantes de Al et Fe (0.24 et 0.21 respectivement), les calculs conduisent à des pourcentages atomiques en Al et en Fe de 67 et 33% respectivement alors que les valeurs théoriques attendues pour $Al_{13}Fe_4$ sont 76 et 24% respectivement. Cet écart entre les deux couples de valeurs peut sembler important. Pourtant, nous pouvons l'expliquer comme suit : entre le fer et l'aluminium, Al étant l'élément le plus léger, il subit une déplétion préférentielle sous le faisceau ionique d'argon et se sépare à la surface. Ce phénomène de bombardement préférentiel dépend de la composition, de la structure atomique du volume, de la température et de l'orientation cristalline de l'échantillon.

Un autre illustration de ce fait est relatée par Jenks au sujet des quasicristaux de type Al-Pd-Mn : par bombardement préférentiel, se produit une perte en Al et Mn. Cela conduit à un changement considérable de la chimie de surface. Dans ce cas précis, la phase icosaédrique de surface se transforme en une phase totalement différente, de type CsCl [31].

## I.5. Caractérisations au microscope électronique en transmission

Afin de compléter les observations réalisées en EBSD, nous avons choisi d'analyser particulièrement le cœur des étoiles afin de confirmer ou d'infirmer la présence de phases métastables périodiques (telles que $Al_9Fe_2$) ou apériodiques (icosaédrique ou décagonale).

Ainsi l'analyse des échantillons en microscopie électronique en transmission (imagerie, diffraction et composition chimique) complète ce que révèlent la microscopie électronique à balayage et la diffraction des rayons X. Pour cela, nous devons d'abord faire préparer une lame mince FIB. Ces lames ont été préparées par S. Migot (Centre de compétences Microscopies, Microsondes et Métallographie au sein de notre laboratoire) et par M. Podlogar (Jozef Stefan Institute de Ljubljana en Slovénie).
Cette lame FIB a été prélevée au cœur de l'une des plus petites étoiles que nous avions repérées en MEB. En effet, si les dendrites (branches de l'étoile) ne sont pas aussi grandes que celles qui sont présentées dans la grande étoile de la Figure III.7, ceci peut optimiser nos chances d'assister aux tout premiers stades de germination de l'étoile et à la genèse des phases en présence.

### I.5.1. Préparation de la lame FIB

Après avoir repéré la région d'intérêt sur la tranche de l'échantillon Al 95, ici une zone comportant deux étoiles, (Voir Figure III.13(a)), une lame mince est prélévée en section transversale dans l'échantillon en prenant en compte le cœur des deux étoiles. Elle est isolée de l'échantillon, amincie puis fixée sur la grille du microscope électronique en transmission (Voir Figure III.14 (a), (b), (c), (d)) à la suite d'un certain nombre d'étapes précises. Ces étapes ont été décrites et illustrées de façon détaillée au paragraphe IV.I. du chapitre II.

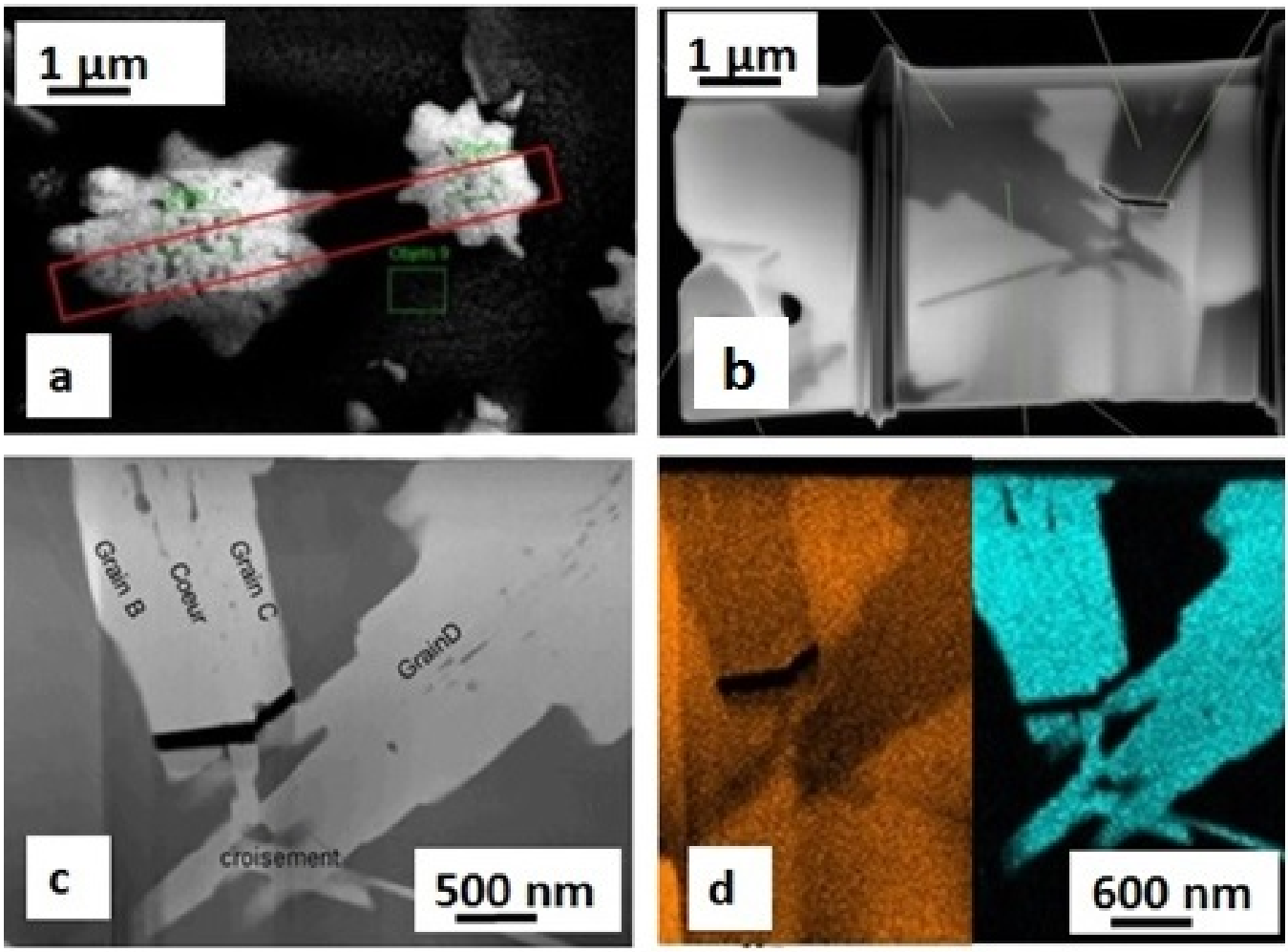



FIGURE *III.13:* (a) Lame FIB vue de dessus, (b et c) en section transversale, (d) composition chimique en fer (points en bleu) et aluminium (points en orange) correspondant à l'image (c).

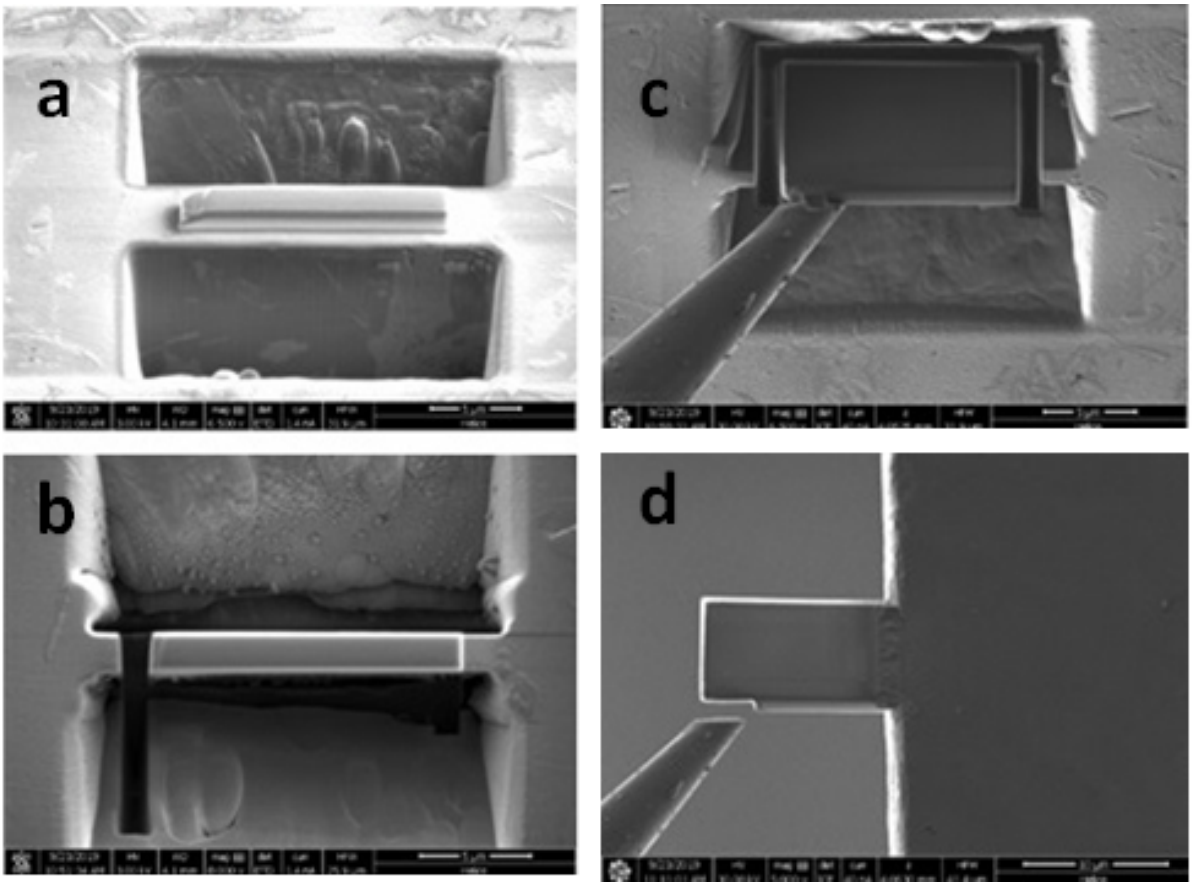



FIGURE *III.14:* Etapes de la préparation de la lame FIB : (a) Creusement de deux tranchées de part et d'autre de la zone sélectionnée recouverte de platine, (b) Séparation de la lame de l'échantillon, (c) Lame fixée au micromanipulateur, (d) Fixation de la lame à la grille du MET.

### I.5.2. Composition chimique : cartographie EDXS couplée au MET

Lorsque les électrons de hautes énergies frappent un solide, il se produit une émission X caractéristique des éléments présents dans celui-ci. Si l'on concentre une sonde fine d'électrons en un point d'un échantillon et que l'on analyse cette émission, on peut obtenir une information sur la composition chimique du point considéré.

La spectrométrie à dispersion d'énergie (EDXS pour Energy Dispersive X-ray Spectrometry) couplée au MEB permet la détermination de la composition chimique de la lame examinée (éléments minéraux/métalliques présents dans le matériau, ainsi que leurs gradients respectifs). Elle consiste à analyser les rayons X générés par un échantillon placé sous le faisceau d'électrons de haute énergie du MEB. Le rayonnement émis lors de l'interaction entre les rayons X et la matière de l'échantillon est caractérisé par un spectre reliant l'intensité des photons X en fonction de leur énergie. Il est retranscrit expérimentalement sous forme d'une cartographie, où apparaissent des spots, caractéristiques des éléments métalliques ou minéraux en présence.

Une cartographie EDXS (Voir Figure III.13(d)) réalisée sur le cœur et les grains B et C de

l'étoile de la figure III.13 révèle qualitativement que ceux-ci sont composés des deux éléments chimiques aluminium (en orange) et fer (en bleu) tandis que la matrice ne contient pas ou très peu de fer mais seulement de l'aluminium (en orange). L'analyse quantitative donne des pourcentages atomiques de 75% de Al et 25% de Fe, ce qui est en cohérence avec la présence quasi-exclusive de la phase $Al_{13}Fe_4$ au sein des étoiles. En effet, les valeurs théoriques attendues des pourcentages atomiques en Al et Fe pour $Al_{13}Fe_4$ sont, comme nous l'avons vu plus haut, 76 et 24% respectivement.

### I.5.3. Diffraction des électrons au microscope électronique en transmission

Suite à ces analyses chimiques, une seconde étape a été consacrée à l'analyse des différents grains en présence grâce à la technique de diffraction des électrons. Les figures de diffraction sont identiques pour les grains B et C car leurs axes de zone sont les mêmes (Voir Figure III.15).

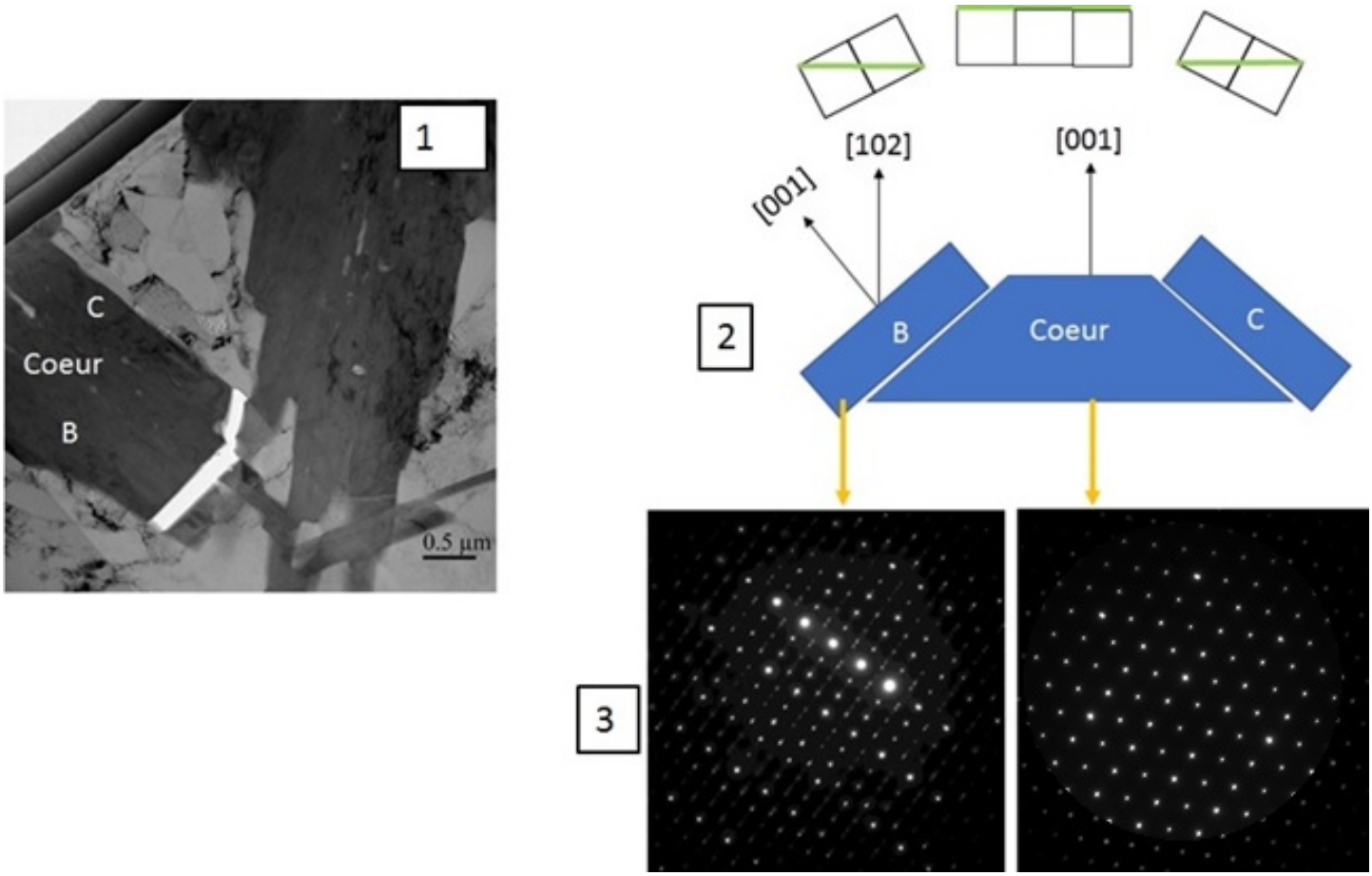



FIGURE *III.15:* (1) Lame FIB en section transversale ; (2) Schématisation des axes de zone au niveau du cœur de l'étoile et des grains B et C voisins ; (3) Clichés de diffraction correspondants.

Nous sommes en présence de l'image de la lame FIB vue en coupe transversale au MET (Voir Figure III.15 (1)). Le schéma (Voir Figure III.15 (2)) représente les orientations respectives du cœur de l'étoile et des deux grains B et C placés de part et d'autre du cœur. Les axes de zone

[001] et [102] sont indiqués. En figure III.15 (3)), sont donnés les clichés de diffraction obtenus sur le cœur de l'étoile en axe de zone [001] et sur le grain B en axe de zone [102].

Le cliché de diffraction obtenu sur le grain B de l'étoile peut être interprété comme un cliché composite, formé des clichés de diffraction de $Al_{13}Fe_4$ en axes de zone [001] d'une part et [102] d'autre part. (Voir FigureIII.16). Ceci peut aisément s'expliquer par le fait que les clichés SAED ont été pris à proximité de l'interface entre les deux grains. L'orientation commune entre les grains B et C est en adéquation avec les résultats obtenus en EBSD. Nous avons remarqué en effet, lors de l'analyse en EBSD, que deux branches diamétralement opposées de l'étoile à 10 branches, ont une orientation identique.

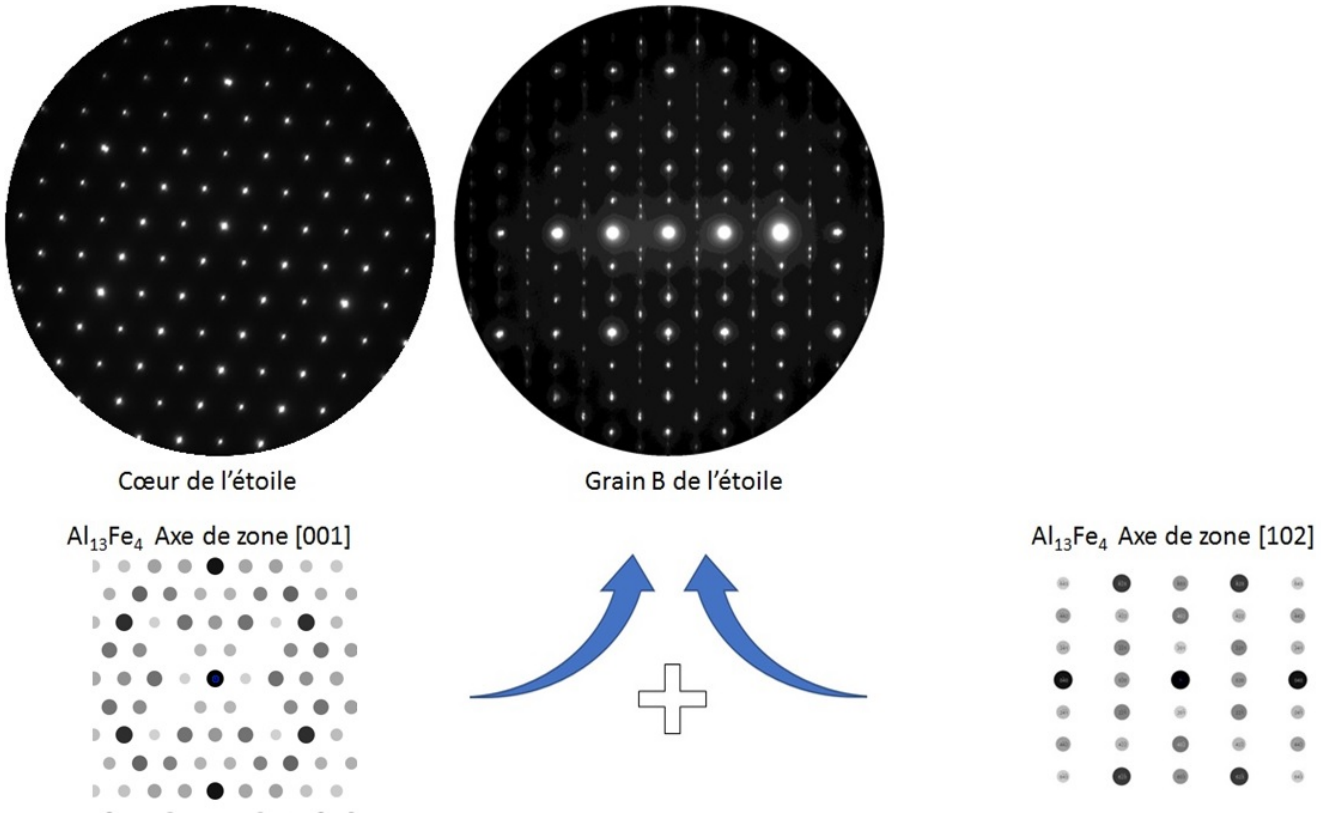



FIGURE *III.16:* Indexation des clichés de diffraction obtenus sur le cœur de l'étoile et le grain B voisin.

En conclusion, nous pouvons dire que par refroidissement rapide d'un mélange Al-Fe par fusion à arc (Al 95), nous avons formé une seule phase binaire, à savoir la phase stable $Al_{13}Fe_4$. Les clichés de microscopie électronique en transmission ont permis de le confirmer. Par EBSD, nous avons pu trouver les relations de maclage au sein des étoiles formées. Les dendrites partagent une orientation [010] commune et semblent croître selon la direction [001]. Aucune phase quasipériodique n'est présente au centre des étoiles. C'est l'approximant $Al_{13}Fe_4$ qui est identifié lors du refroidissement rapide par fusion à arc, tout au moins avec la composition nominale que

nous avons utilisée.

# II. Essai de synthèse de $Al_9Fe_2$ par hypertrempe sur roue

## II.1. Préparation des rubans Al-Fe par hypertrempe sur roue

Une autre technique que nous avons mise en œuvre pour préparer des échantillons d'alliages métalliques Al-Fe sous forme de rubans est l'hypertrempe sur roue.

FIGURE *III.17:* (A gauche) Dispositif expérimental d'hypertrempe sur roue disponible au sein de notre laboratoire ; (A droite) Aspect en microscopie optique des rubans obtenus (Grossissement 2.5).

Le principe de cette méthode est d'imposer au mélange des métaux (partie des lingots-échantillons préparés sciés à la micro-tronçonneuse) amené à l'état liquide (entre 1230 K et 1373 K), une très grande vitesse de refroidissement qui ne peut pas être mesurée directement mais estimée à partir plusieurs facteurs : la vitesse de rotation de la roue de cuivre, la différence de température entre le mélange métallique et la roue, la diffusitivité thermique de l'alliage sur le cuivre et l'épaisseur des rubans. Typiquement la solidification par hypertrempe sur roue peut être de l'ordre de plusieurs milliers de fois plus rapide que par fusion à arc, typiquement $1.0.10^6$ K/s [32]. De cette manière, nous pensons obtenir d'autres phases en présence en particulier la phase métastable $Al_9Fe_2$.

Le dispositif expérimental d'hypertrempe sur roue disponible au laboratoire permet de produire des rubans de 1 à 2 mm de largeur et de l'ordre de 20 à 50 $\mu$m d'épaisseur (Voir Figure III.17 (à droite)). Afin de réaliser son hypertrempe, le liquide est projeté sur une roue de cuivre de 20 cm de diamètre (Voir Figure III.17 (à gauche)) animée d'un mouvement de rotation rapide, avec une vitesse circonférentielle comprise entre 50 et 60 m/s. Le mélange métallique est fondu par induction magnétique à haute fréquence (158 kHz) et à haute température afin d'abaisser sa viscosité. Il est initialement placé dans un tube-creuset en quartz et expulsé par une surpression de gaz argon de l'ordre de 400 mbar à travers un petit orifice de diamètre 1 mm percé préalablement sous ultra-sons à l'extrêmité inférieure du tube. Le jet de liquide vient frapper la roue sous un angle faible (de l'ordre de 10° par rapport à un rayon d'une roue de cuivre poli tournant à plusieurs centaines de tr/min et situé à une distance variant de 1.5 à 3 mm du fond du tube. Il s'aplatit en se refroidissant et se solidifiant rapidement. Un ruban se forme par entraînement de la couche solidifiée et quitte la surface circonférentielle du disque sous l'effet de la force centrifuge et de la contraction due à la solidification. La géométrie résultante du ruban pour l'alliage formé dépend du diamètre de l'orifice du creuset, de la vitesse de la roue et de la pression d'éjection. Les données expérimentales conduisent à des rubans dont le rapport masse/longueur est compris entre 0.05 et 0.24 mg/mm. Les rubans présentent une face mate, rugueuse (en contact avec la roue dont la surface présente de lègères rugosités même si elle a été correctement polie au grain 500 $\mu$m) et une face brillante opposée. Leur différence de cristallinité peut être vérifiée par diffraction des rayons X.

## II.2. Analyse des échantillons

### II.2.1. Observation des rubans en surface en microscopie optique et en MEB

Les rubans sont d'abord observés en microscopie optique (Voir Figure III.18 (a)) puis en microscopie électronique à balayage (Voir Figure III.18 (b) pour le côté brillant et (c) pour le côté mat). Comme pour les échantillons obtenus par fusion à arc, nous avons procédé à l'analyse des rubans à l'aide d'un MEB QUANTA 400 (FEI à filament de tungstène).
Les aspects côté brillant et côté mat sont sensiblement différents du fait des différences dans la vitesse de refroidissement de part et d'autre. De petits cratères sont visibles côté brillant (b) tandis que le côté mat présente des stries parallèles (c). Malgré ces différences d'aspect qualitatif, l'analyse quantitative pratiquée en différents points de la surface des rubans (côté brillant et côté mat) conduit pourtant dans les deux cas à des proportions atomiques variant de 80 à 87 % (en moyenne de 83.6%) pour l'aluminium et 13 à 20% (en moyenne de 16.4%) pour le fer. Remarquons que ces variations de compositions en aluminium et fer, selon les points analysés, couvrent la plage dans laquelle figurent les phases binaires métastables $Al_9Fe_2$ (81.8% at. Al) et $Al_6Fe$ (85.7% at.Al). La phase stable $Al_{13}Fe_4$ (76.5% at. Al) peut également être prise en compte, si l'on considère que le pourcentage d'aluminium présent en certains points des échantillons a

pu être un peu surestimé, ce qui est tout à fait possible puisque la matrice des rubans est très riche en Al.

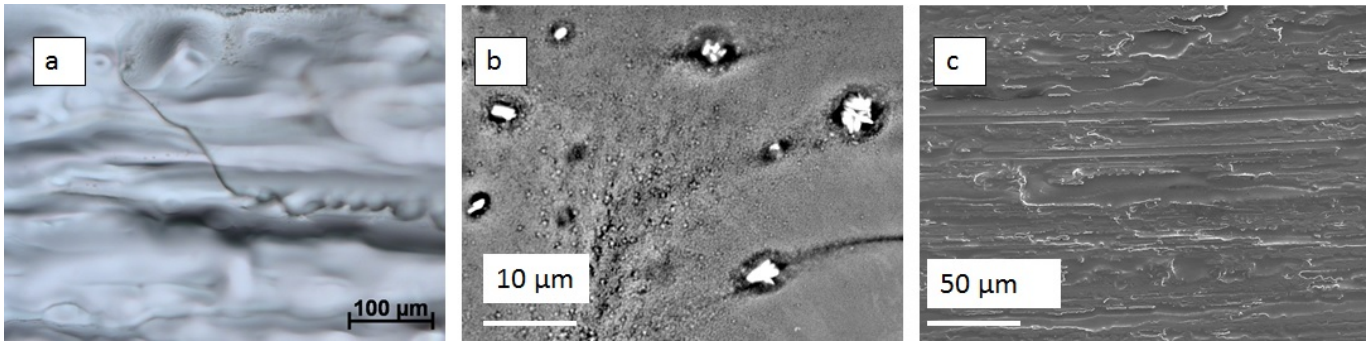



FIGURE *III.18:* Aspect des rubans obtenus par hypertrempe sur roue : (a) côté brillant en microscopie optique. (b) et (c) respectivemment côté brillant et côté mat en MEB.

Pour les différents points analysés sur les rubans, on remarque presque toujours la présence d'un peu de Si à 1.75 keV qui peut provenir du tube de quartz utilisé pour la fusion des rubans dans le dispositif d'hypertrempe, ainsi que celle du pic à 3 keV (double de 1.5 keV (Al)), artéfact qui vient de haute teneur en aluminium de la matrice. Le pic de l'oxygène à 7 keV est toujours très faible (Voir Figure III.19).

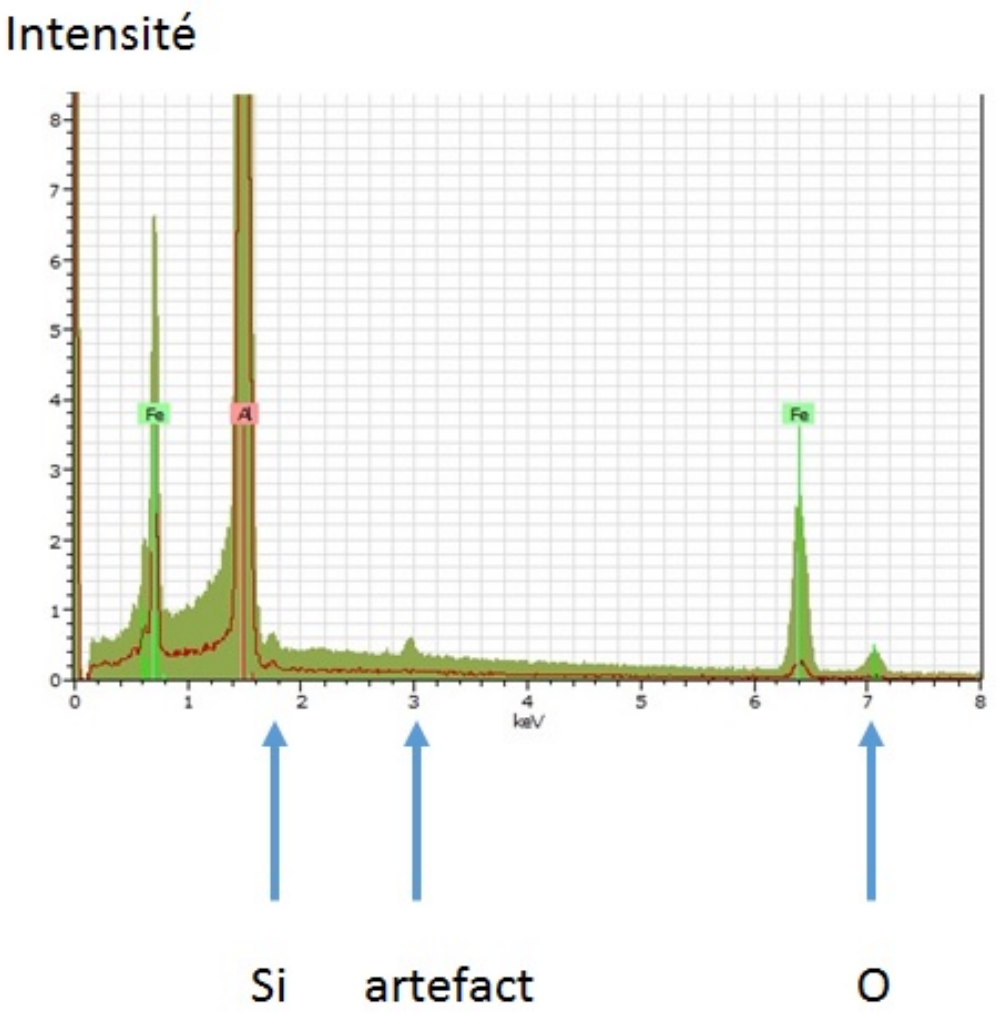



FIGURE *III.19:* Spectre EDX (intensité, énergie) effectué sur un ruban et permettant d'accéder à la composition chimique en Al (pic repéré en rose) et Fe (pic repéré en bleu vert).

### II.2.2. Observation de la section transversale d'un ruban au MEB

L'analyse de la composition chimique des rubans est menée au microscope électronique à balayage en section transversale de façon à mettre en évidence une éventuelle variation de cette composition dans l'épaisseur du ruban.

Nous utilisons un morceau de ruban de 1 cm de long environ, dont nous pinçons la section transversale en étau dans un clip (Voir Figure III.20). Nous introduisons l'ensemble dans un récipient dans lequel sont ajoutés au moment de l'emploi une résine époxy thermodurcissable et ses additifs (prise en masse en 15 minutes). L'échantillon est ainsi enchâssé dans la résine. Dans un deuxième temps, grâce à des disques abrasifs de SiC dont la taille de grain décroît progressivement, nous réalisons un pré-polissage sous l'eau de l'échantillon ainsi enchâssé dans la résine. Ensuite, nous procédons à un polissage sur drap magnétique de velours imbibé

d'une solution diamantée dont la taille des grains est 0.25 $\mu$m. L'ensemble est alors observé au microscope optique. L'épaisseur du ruban est de l'ordre de 50 $\mu$m.

Il a été impossible de nettoyer correctement l'échantillon après le polissage, des impuretés se logeant dans les fissures le long de l'échantillon. Néanmoins certaines zones semblaient propres. On note en plusieurs points la présence d'oxygène (de l'ordre de 2 %), de carbone (traces dues au polissage) et de Si (de l'ordre de 0.3 % pouvant provenir du tube de quartz utilisé pour l'élaboration des rubans).

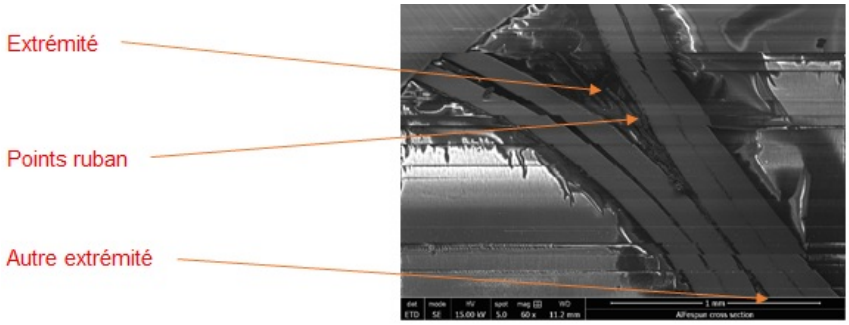



FIGURE *III.20:* Aspect de la section transversale d'un ruban obtenu par hypertrempe sur roue.

Grâce à une analyse au microscope électronique à balayage (conditions 15 à 20 kV, spot 5 à 6) nous pouvons connaître la composition chimique en différents points, le long de la section transversale. Les pourcentages d'aluminium en ces différents points sont compris entre 79.1 et 86.6 %, ceux de fer entre 13.4 et 16.1%. Les valeurs obtenues montrent qu'aux écarts expérimentaux près, la composition chimique Al-Fe peut varier sur l'ensemble de la section transversale du ruban analysé. Ces écarts révèlent des différences possibles de structure au sein du ruban entre l'intermétallique formé et la matrice d'aluminium. Toutefois, nous n'observons pas de gradient de composition en épaisseur.

### II.2.3. Diffraction des rayons X

Les rubans sont observés des deux côtés aux rayons X (Appareil D8 ADVANCE avec sources Cu 1.54 Å et/ou Co 1.78 Å). Deux morceaux de rubans issus de la préparation par hypertrempe sur roue, sont placés parallèlement l'un par rapport à l'autre, sur un porte-échantillon en silicium monocristallin. Le côté mat d'un ruban est visible ainsi que le côté brillant de l'autre. Cinq points d'analyse espacés de 2 mm sont ciblés sur chaque ruban par le faisceau X (Source Co 1.78 Å) incident. L'angle $2\theta$ varie entre 15 et 60° de façon à pouvoir, le cas échéant, observer tous les pics des phases susceptibles d'être présentes : Al, $Al_6Fe$, $Al_9Fe_2$ et $Al_{13}Fe_4$. Le côté mat des rubans (roue) est mieux cristallisé que le côté opposé. Ceci se traduit par une différence de hauteur des pics de diffraction qui émergent de façon plus marquée côté roue. (Voir les Figures III.21 et III.22).

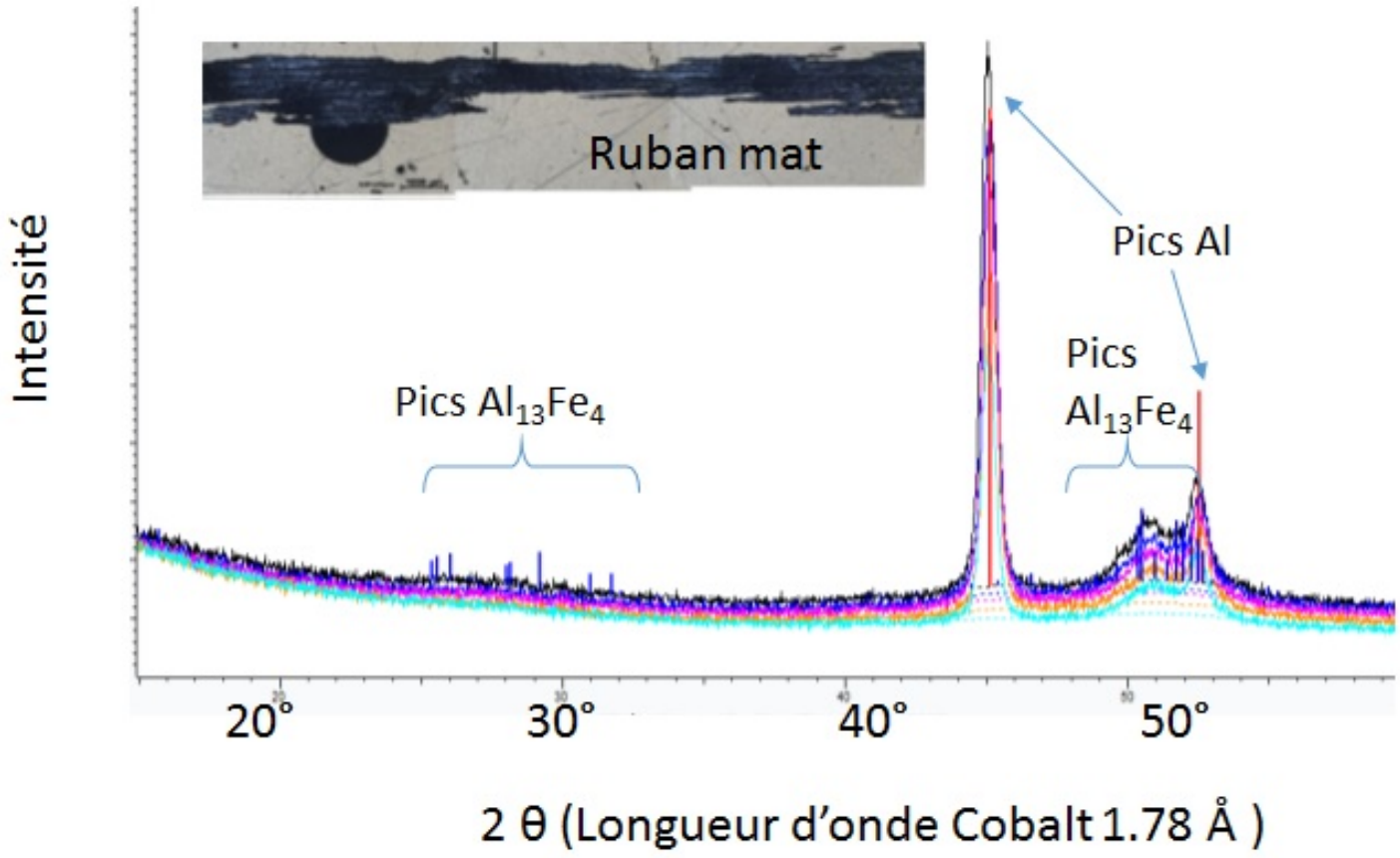



FIGURE *III.21:* Diagramme de diffraction des rayons X pour un ruban côté mat vu en microscopie optique.

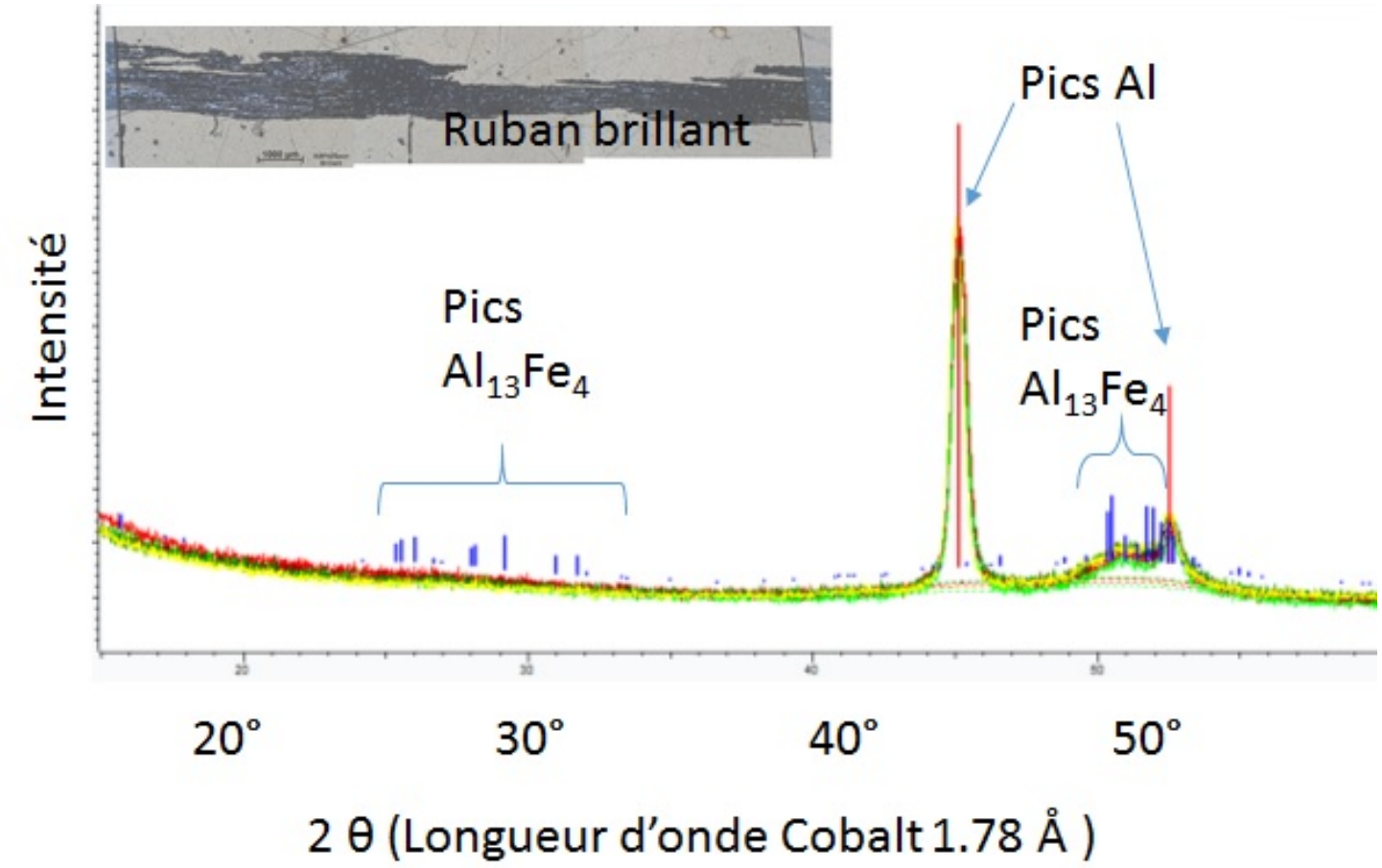



FIGURE *III.22:* Diagramme de diffraction des rayons X pour un ruban côté brillant vu en microscopie optique.

Aucune phase métastable n'a été obtenue par hypertrempe sur roue du mélange Al-Fe. Les observations réalisées conduisent à la même composition en $Al_{13}Fe_4$. La phase $Al_9Fe_2$ n'a pas pu être identifiée.

## III. Elaboration des échantillons Al-Fe-Si

Le fer et le silicium sont les principales impuretés de l'aluminium, ils sont toujours présents dans les alliages fabriqués à partir du matériau de base même "commercialement pur". La solubilité du fer dans l'aluminium à l'état solide est très faible (moins de 1%), c'est pourquoi il forme des composés intermétalliques dont le type dépend fortement des autres impuretés présentes dans l'alliage [33, 34]. Bien que la solubilité du silicium dans l'aluminium à l'état solide soit supérieure à celle du fer (plus de 1%), il est le constituant qui va influer sur la structure des composés ternaires Al-Fe-Si très riches en aluminium (plus de 90% at.) selon la valeur du rapport de concentration fer-silicium. Ces particules contenant conjointement du

Fe et du Si peuvent provoquer des changements divers et fondamentaux dans les propriétés macroscopiques de l'alliage Al-Fe [35]. Étant donné que l'aluminium commercialement pur est largement utilisé pour la consommation courante et par l'industrie, il est très important de connaître, certes d'un point de vue scientifique mais aussi d'un point de vue pratique, l'effet du fer et du silicium sur les propriétés physiques et mécaniques de l'aluminium et de ses alliages.

Les composés obtenus par alliage des éléments Al, Fe et Si rapidement refroidis ont fait l'objet de nombreuses études et revues très fouillées parmi lesquelles nous pouvons citer plusieurs références. Toutes indiquent la multiplicité des composés binaires Al-Fe et ternaires Al-Fe-Si qui se forment dans ces conditions [9,36,37]. C'est aussi dans cette optique que les travaux de Simensen et Vellasamy ont été réalisés. En effet, il est tout à fait envisageable que la phase métastable $Al_9Fe_2$ monoclinique, jusque-là inconnue, qu'ils ont mise en évidence en 1977, ait pu être stabilisée par la présence de silicium dans leurs mélanges initiaux soumis à la fusion à arc.

## III.1. Analyse des échantillons obtenus par fusion à arc

Nous élaborons de nouveaux massifs au four à arc, selon la technique qui a été indiquée pour les échantillons Al-Fe mais avec la composition massique suivante : 99.3% de Al, 0.5% de Fe et 0.2% de Si. La pureté des éléments est la suivante : Si Alfa Aesar 6N 04306 lot 431799 ; Al Alfa Aesar 3N lot IO9Q05 ; impuretés (% mass) : Si 0.028 ; Fe 0.055 ; Zn 0.012 ; V 0.004 ; Ga 0.005 ; Fe Aldrich 3N8 lot 11915MS.
Nous avons choisi cette composition pour se trouver dans les mêmes conditions que la composition de l'alliage utilisé par Simensen et Vellasamy en 1977.

### III.1.1. Diffraction des Rayons X

Le diagramme de diffraction des rayons X a été réalisé avec l'équipement Discover D8 Advance, utilisant ici la longueur d'onde du cobalt 1.78 Å (Voir Figure III.23), sur de la poudre obtenue en limant une tranche de l'échantillon Al-Fe-Si dont les proportions massiques sont respectivement 99.3, 0.5 et 0.2%. Ce diagramme (courbe en rouge) montre toujours les pics caractéristiques de l'aluminium et du composé $Al_{13}Fe_4$ qui ont été présentés précédemment. Il suffit d'une simple comparaison avec la courbe en noir ou avec les diagrammes obtenus pour différents échantillons Al-Fe comme nous l'avons vu au paragraphe précédent de ce chapitre IV.I.3 (Figure III.3). En revanche, ces diagrammes nous imposent de confirmer l'absence de $Al_9Fe_2$ (indexé en magenta à $2\theta = 48.8°$ et $51.3°$) dans l'échantillon analysé et de poser des doutes sérieux sur la présence de $Al_3FeSi_2$ (indexé en vert clair). Nous avons choisi ces deux indexations, d'une part celle de $Al_9Fe_2$ parce que c'est cette phase que nous recherchons et d'autre part celle de $Al_3FeSi_2$ orthorhombique, car nous connaissons la possibilité de formation de phases ternaires Al-Fe-Si [35] et nous n'avons pas trouvé l'existence des phases dominantes citées dans les travaux réalisés par Simensen et Vellasamy en 1977, à savoir $Al_8Fe_2Si$ (hexagonale) et $Al_5FeSi$

(monoclinique). En utilisant différentes indexations avec différents modèles Pearson, c'est cette phase qui a donné lieu à une indexation partiellement concordante avec les pics du diagramme obtenu.
De plus, nous avons souhaité établir une comparaison de ce diagramme avec celui donné par un échantillon de même composition massique en Al (99.3 %) mais ne contenant que Fe (0.7 %) comme élément associé.

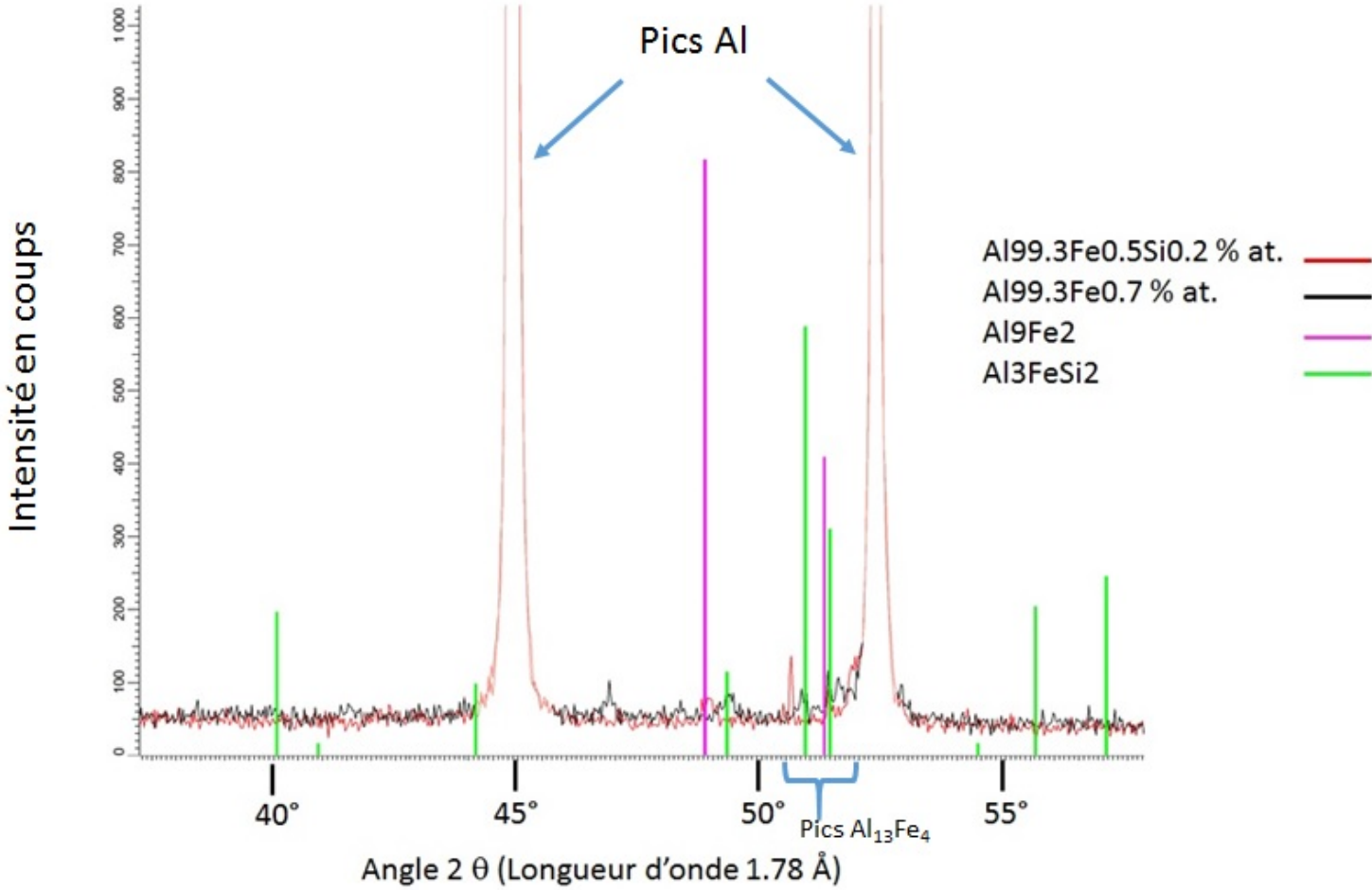



FIGURE *III.23:* Diagramme de diffraction des rayons X sur l'échantillon Al-Fe-Si obtenu par fusion à arc.

### III.1.2. Observations au MET

#### a) Analyse en EDXS couplée au MET

Pour caractériser la phase présente dans l'échantillon Al-Fe-Si en microscopie électronique en transmission, nous effectuons une analyse par EDXS afin de connaître la distribution des éléments chimiques présents dans le grain analysé. Un échantillon donne les domaines de composition atomique déduits de plusieurs analyses de la phase caractérisée. D'après ces résultats,

il apparaît sur la Figure III.24 que la phase formée est riche en aluminium (en bleu) et qu'elle contient également Fe (en orange) et Si (en jaune). Nous pouvons ajouter que le grain considéré a une composition quasi-homogène en Al, Fe et Si et que Fe et Si sont peu, voire pas présents dans la matrice entourant le grain.

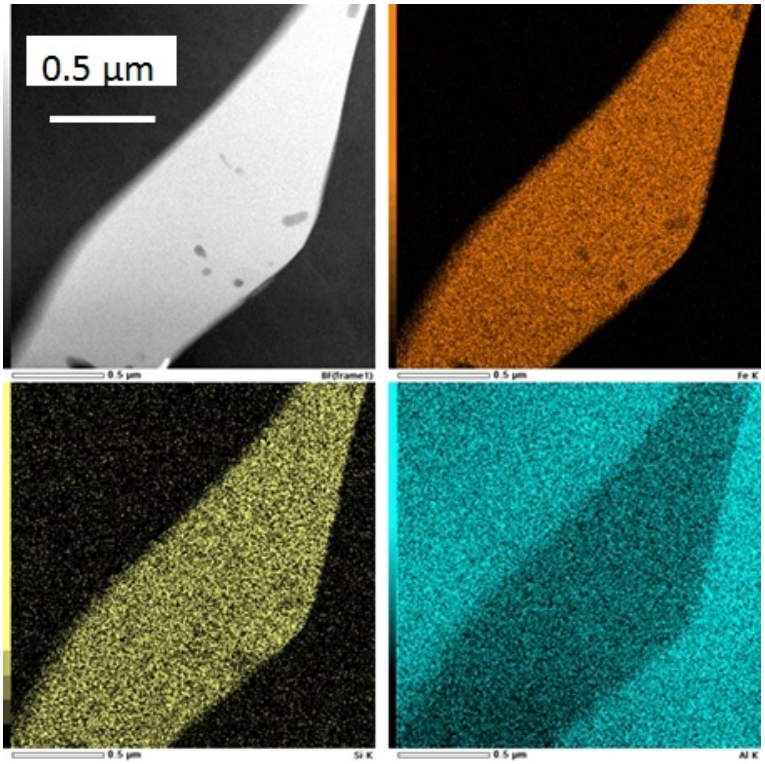
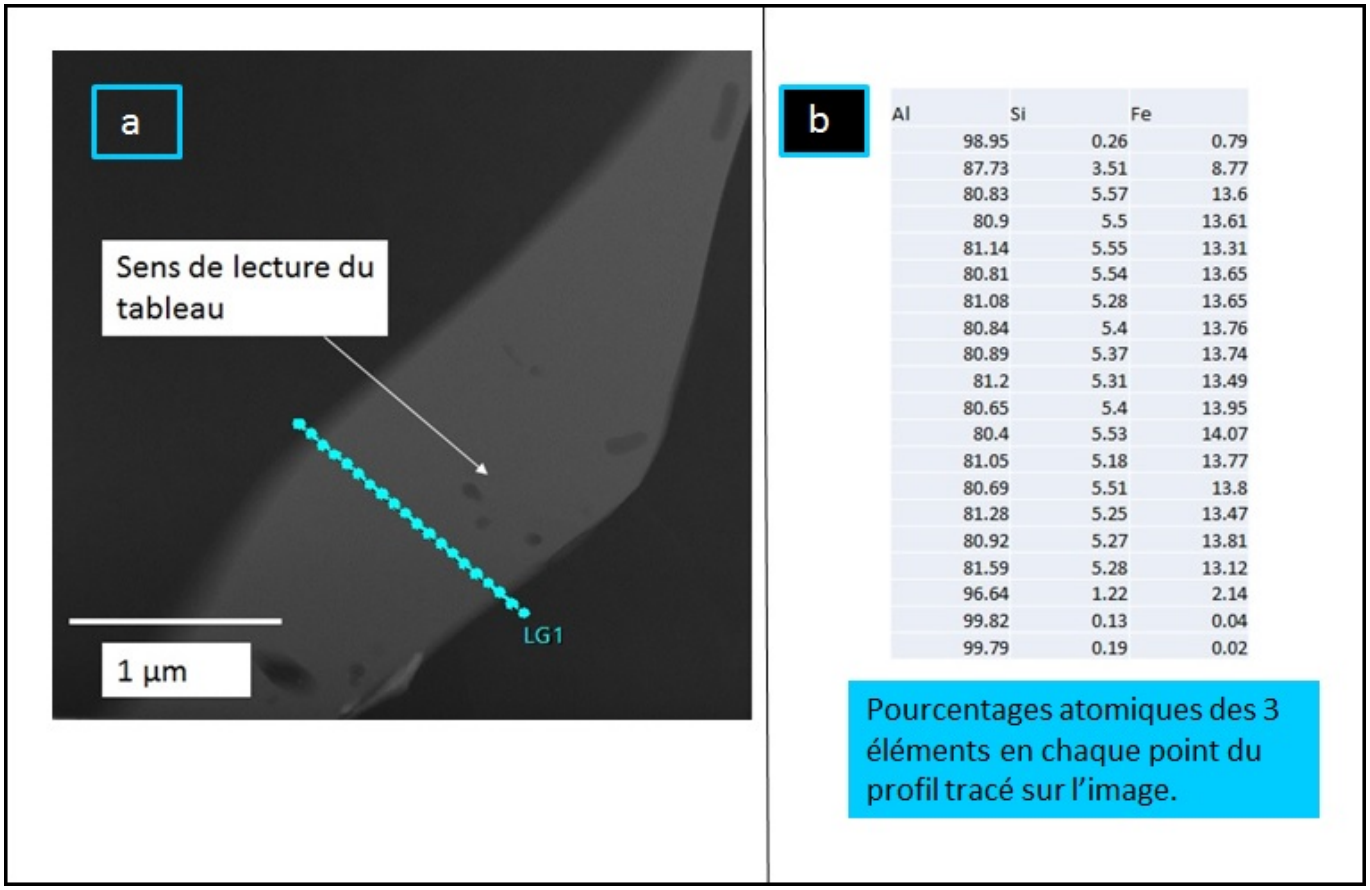



FIGURE *III.24:* Cartographie chimique EDXS de l'échantillon montrant la présence de Fe en orange, de Si en jaune et de Al en bleu.

Un profil a ensuite été réalisé sur ce grain de façon à quantifier la composition en Al, Fe et Si (Voir Figure III.25). Les moyennes des valeurs des pourcentages atomiques en ces trois éléments chimiques à l'intérieur du grain, le long de ce profil, sont respectivement de 80.95, 13.65 et 5.40%. Ces résultats permettent de déduire une stœchiométrie proche de $Al_{15}Fe_3Si$, ce qui correspondrait à une phase $\alpha$-AlFeSi, phase répertoriée dans la littérature, avec un réseau de Bravais primitif cubique $Pm\bar{3}$ (groupe d'espace numéro 200). Pour autant, le paramètre de maille que nous obtenons par nos mesures n'est pas 12.52 Å mais 8.9 Å. Nous sommes donc en présence d'une autre phase.




| Al | Si | Fe |
|---|---|---|
| 98.95 | 0.26 | 0.79 |
| 87.73 | 3.51 | 8.77 |
| 80.83 | 5.57 | 13.6 |
| 80.9 | 5.5 | 13.61 |
| 81.14 | 5.55 | 13.31 |
| 80.81 | 5.54 | 13.65 |
| 81.08 | 5.28 | 13.65 |
| 80.84 | 5.4 | 13.76 |
| 80.89 | 5.37 | 13.74 |
| 81.2 | 5.31 | 13.49 |
| 80.65 | 5.4 | 13.95 |
| 80.4 | 5.53 | 14.07 |
| 81.05 | 5.18 | 13.77 |
| 80.69 | 5.51 | 13.8 |
| 81.28 | 5.25 | 13.47 |
| 80.92 | 5.27 | 13.81 |
| 81.59 | 5.28 | 13.12 |
| 96.64 | 1.22 | 2.14 |
| 99.82 | 0.13 | 0.04 |
| 99.79 | 0.19 | 0.02 |

FIGURE *III.25:* Profil de composition en Al, Fe, Si de la zone observée au MET en mode BF-STEM.

**b) Identification de la structure cristallographique de la nouvelle phase formée**

L'identification de la structure cristallographique de cette phase est réalisée en faisant appel à la technique de microdiffraction électronique.

La Figure III.26 présente en (a), le grain correspondant à la nouvelle phase et en (b), le cliché brut de microdiffraction associé, pris en axe de zone [001]. Ce cliché est réalisé sur une région de faibles dimensions sur la partie cerclée en rouge du grain vu en (a). L'intérêt de la microdiffraction est qu'elle permet de s'affranchir des variations d'épaisseur et d'orientation que pourrait induire l'observation d'une région plus large de ce grain. En (c), nous retrouvons le même cliché de diffraction en couleurs inversées pour une meilleure clarté. La simulation de ce cliché de diffraction réalisé avec le logiciel CaRIne Crystallography est présentée en (d).

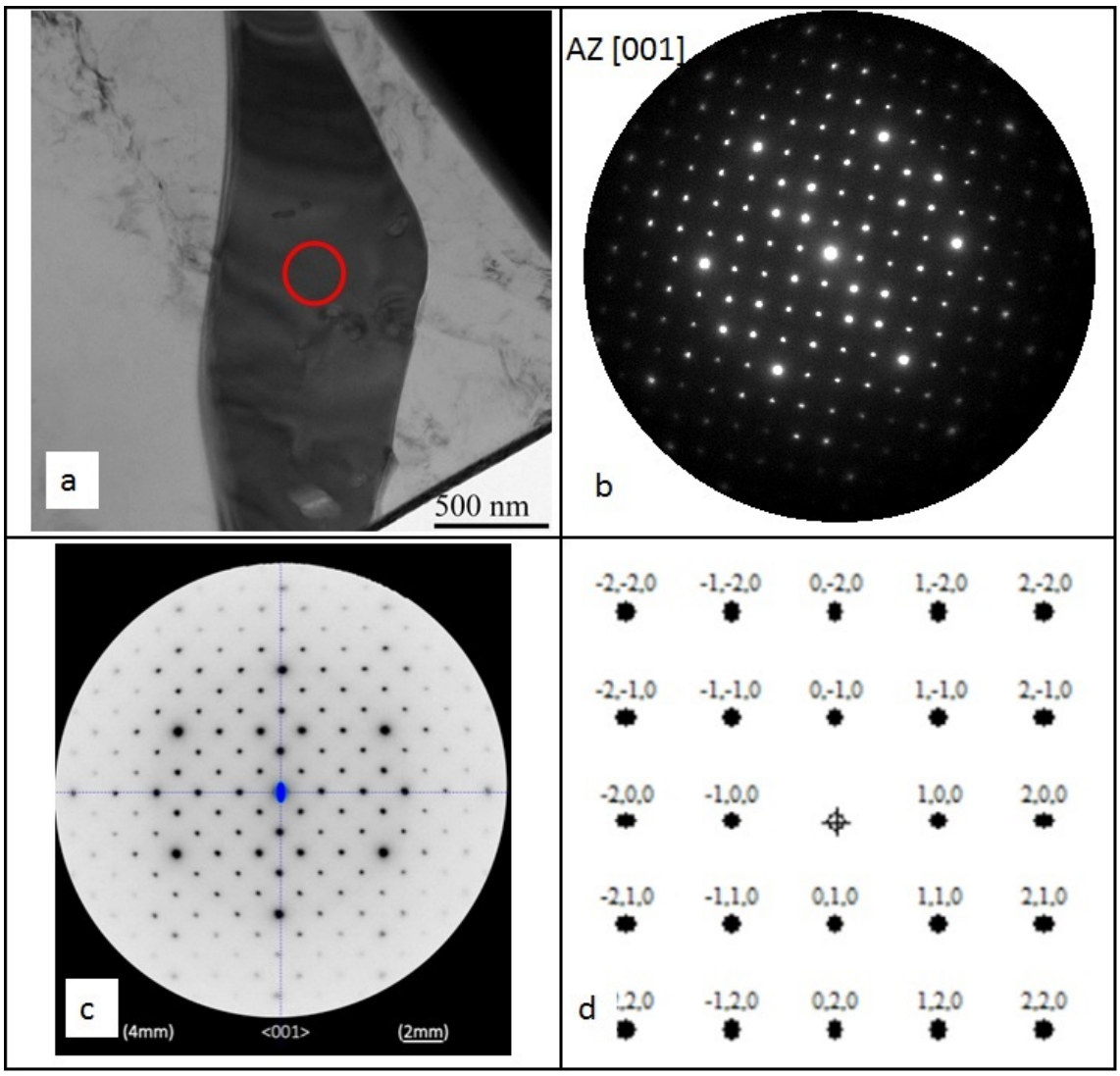



FIGURE *III.26:* (a) Région du grain (Image en HAADF-STEM) cerclée en rouge sur laquelle est réalisé le cliché de diffraction, (b) Cliché proprement dit en axes de zone [001], (c) Même cliché en couleurs inversées, avec rotation, sur lequel 6 taches de diffraction présentent une plus forte intensité, (d) Simulation avec le logiciel CaRIne Crystallography.

**Identification du système cristallin et du groupe ponctuel de symétrie**

L'identification du système cristallin et du groupe ponctuel de symétrie repose sur la détermination des symétries réduite et complète de la ZOLZ (Zero Order Laüe Zone ou Zone de Laüe d'ordre zéro) et du cliché de diffraction entier obtenu suivant des axes de zones idoines.

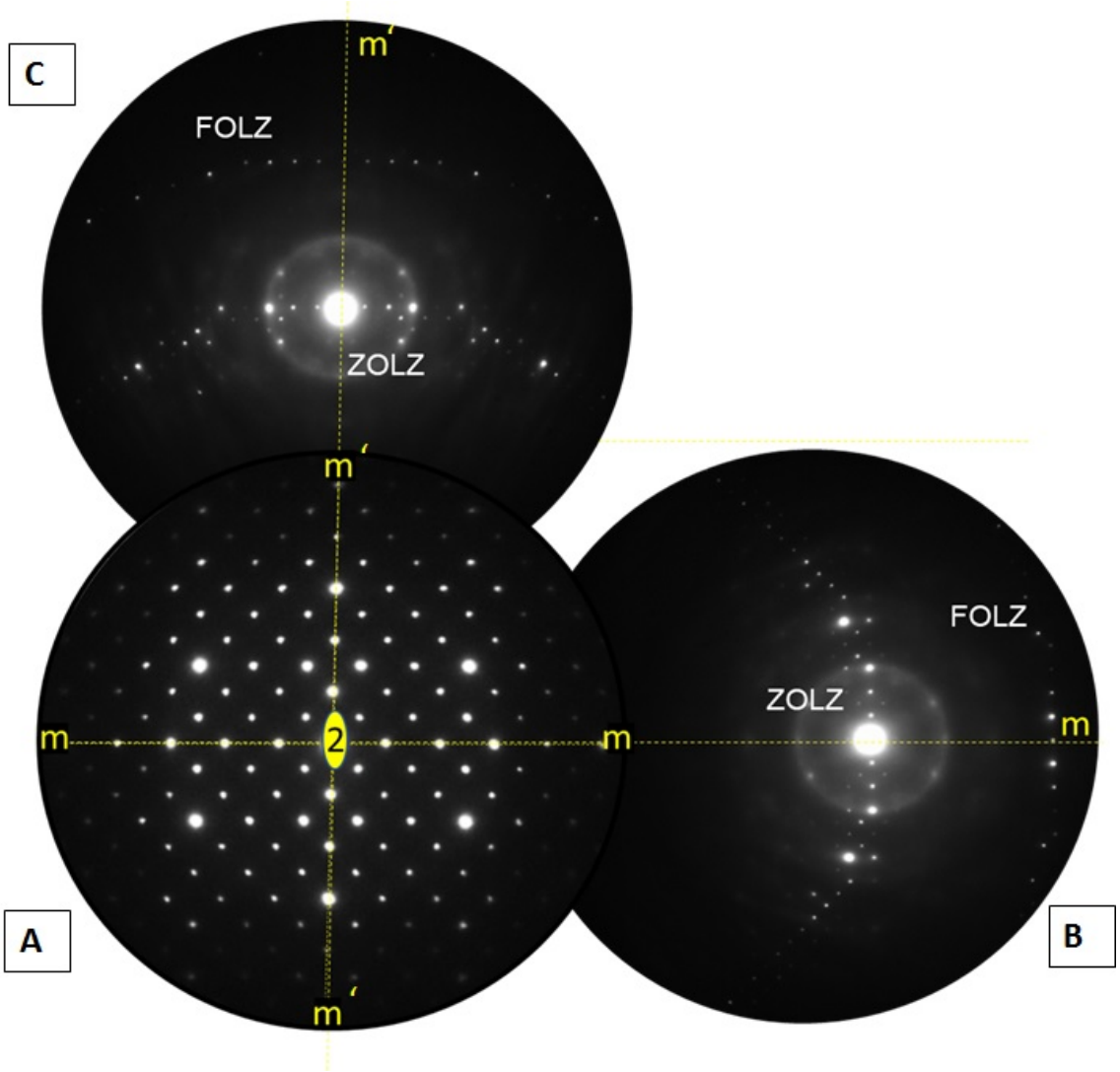



FIGURE *III.27:* (A) Cliché de microdiffraction électronique obtenu suivant l'axe de zone [001] de symétrie ((4mm),(2mm)) ; (B) et (C) Clichés de diffraction obtenus suite à des désorientations autour des miroirs m et m'.

La Figure III.27 (A) présente un cliché de microdiffraction de la zone de Laüe d'ordre zéro (ZOLZ). Si l'on ne tient pas compte des intensités des spots de diffraction, apparaît une symétrie d'ordre 4. Cette symétrie réduite est de type (4mm), correspondant à une structure soit tétragonale, soit cubique. Si l'on tient compte des intensités des spots, on a alors la symétrie (2mm). Autrement dit, la symétrie réduite de ce cliché est (4mm) alors que la symétrie complète est (2mm). En se basant sur cette symétrie ((4mm),(2mm)), on peut affirmer que le système cristallin étudié est cubique (Voir les zones entourées en rouge dans la Figure III.28). Pour cette configuration, le cliché de diffraction a été obtenu suivant l'axe de zone [001].

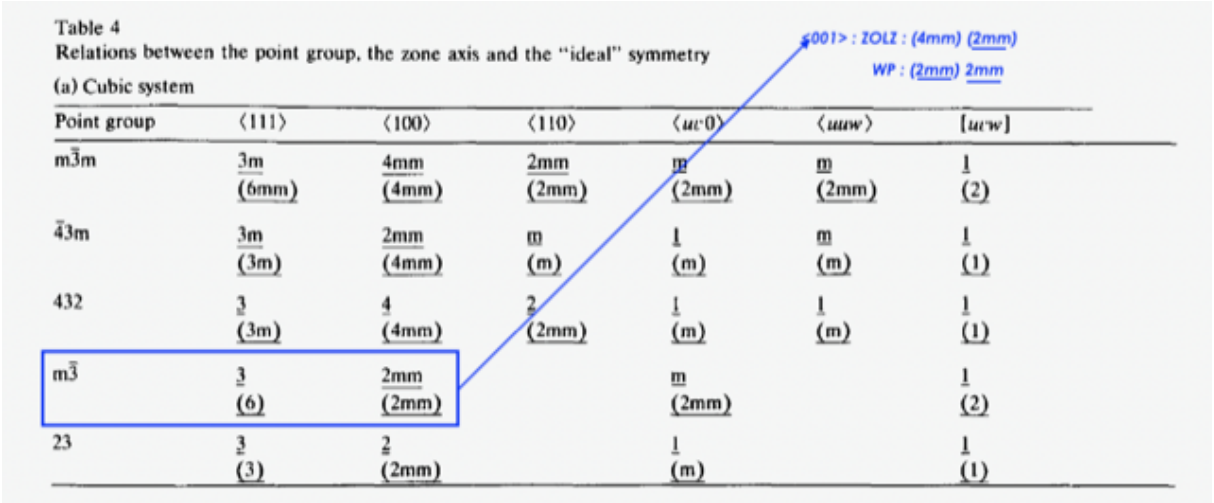


Table 4
Relations between the point group, the zone axis and the "ideal" symmetry

(a) Cubic system

| Point group | ⟨111⟩ | ⟨100⟩ | ⟨110⟩ | ⟨uv0⟩ | ⟨uuw⟩ | [uvw] |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $m\bar{3}m$ | 3m (6mm) | 4mm (4mm) | 2mm (2mm) | m (2mm) | m (2mm) | 1 (2) |
| $\bar{4}3m$ | 3m (3m) | 2mm (4mm) | m (m) | 1 (m) | m (m) | 1 (1) |
| 432 | 3 (3m) | 4 (4mm) | 2 (2mm) | 1 (m) | 1 (m) | 1 (1) |
| $m\bar{3}$ | 3 (6) | 2mm (2mm) | | m (2mm) | | 1 (2) |
| 23 | 3 (3) | 2 (2mm) | | 1 (m) | | 1 (1) |



FIGURE *III.28:* Classes de Laüe (Source : J.-P. Morniroli et J.-W. Steeds, *Microdiffraction as a Tool for Crystal Structure Identification and Determination, Ultramicroscopy 45 (1992)*).

La détermination du groupe ponctuel de symétrie nécessite la connaissance de la symétrie complète du cliché entier. L'obtention du cliché entier, avec ZOLZ et FOLZ (First Order Laüe Zone ou Zone de Laüe d'ordre 1), est délicate dans les conditions d'observation (tension d'accélération élevée). Pour pallier cette ambiguïté, le cliché de diffraction obtenu suivant l'axe de zone [001] a été désorienté selon les miroirs orthogonaux m et m', faisant ainsi apparaître une partie de la zone de Laüe d'ordre 1 (Voir figure III.27 (B et (C)). Cette configuration permet d'accéder à la symétrie complète du cliché entier qui peut ainsi s'écrire ((2mm),(2mm)). Cette symétrie est caractéristique du groupe ponctuel hémiédrique $m\bar{3}$. Pour ce groupe ponctuel, trois groupes d'espace sont possibles. Il s'agit de $Pm\bar{3}$ (numéro 200), $Pn\bar{3}$ (numéro 201) et $Pa\bar{3}$ (numéro 205).

**Identification du groupe d'espace de symétrie**

L'identification du groupe d'espace repose sur la nature des motifs contenus dans la ZOLZ et dans la FOLZ ainsi que des décalages (shifts, en anglais) entre les motifs de ces deux zones suivant les deux miroirs orthogonaux m et m'.

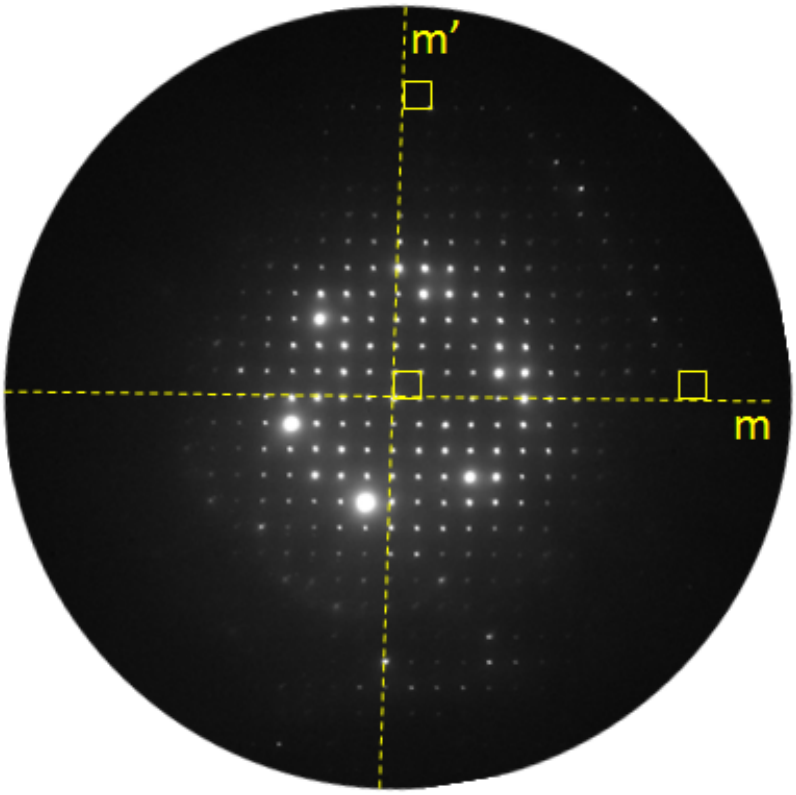



FIGURE *III.29:* Cliché de diffraction obtenu suivant l'axe de zone [001] mettant en évidence les motifs carrés (en jaune) dans les deux zones ZOLZ et FOLZ et ne présentant aucun décalage par rapport aux miroirs m et m'.

Les deux motifs carrés marqués en jaune (Voir Figure III.29) sur la FOLZ, suivant les directions orthogonales en pointillés, ne présentent pas de décalage dans leurs positions par rapport au motif carré central, ni horizontalement, ni verticalement. Ceci prouve qu'il n'y a pas de plan de glissement n ou a perpendiculairement à l'axe de zone considéré [001]. Les deux groupes d'espace $Pn\bar{3}$ et $Pa\bar{3}$ sont, de ce fait, à éliminer.

En conclusion, il apparaît clairement que la phase qui s'est formée, $Al_xFe_ySi$ cristallise dans le système cubique simple et appartient au groupe d'espace $Pm\bar{3}$ (numéro 200).

Notons, à ce stade, que grâce aux clichés de microdiffraction électronique, nous connaissons le paramètre de maille compris entre 8.8 et 8.9 Å. Les clichés de diffraction et les images HAADF-STEM doivent nous permettre de préciser les positions des atomes dans la maille, grâce à l'intensité de leurs spots.

Une confirmation de ce qui précède est établie, grâce au cliché de diffraction électronique pris sur le même grain mais selon un autre axe de zone [110]. (Voir Figure III.30).

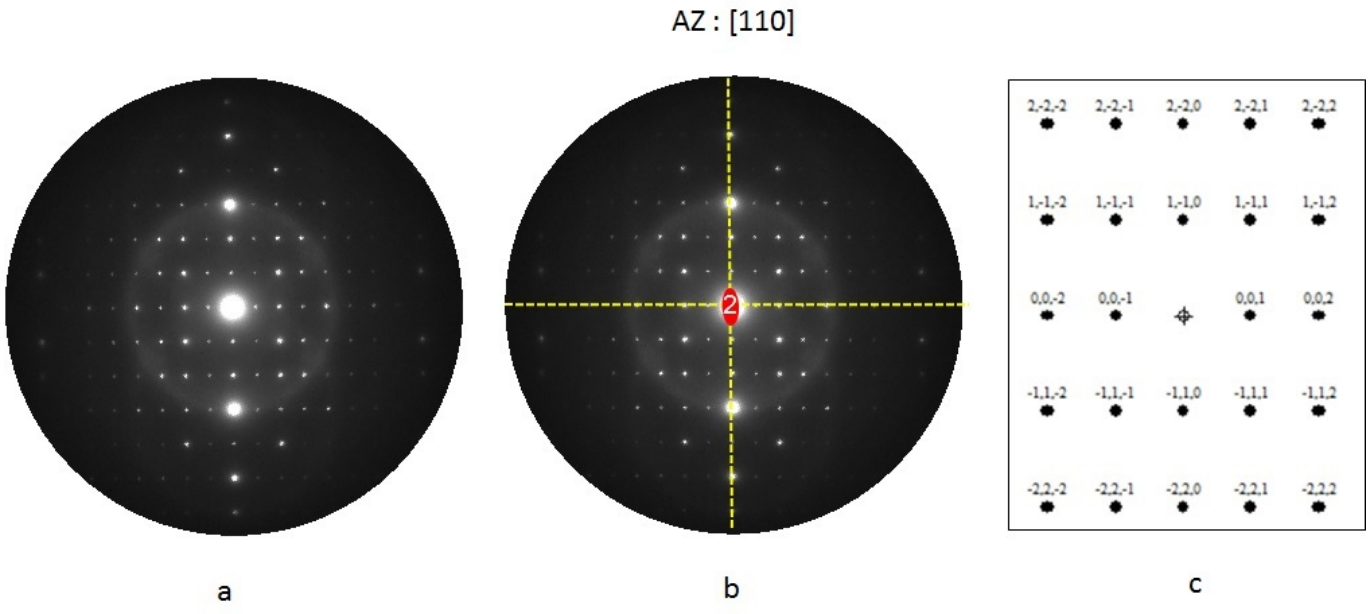



FIGURE *III.30:* (A gauche) Cliché de diffraction électronique brut en axe de zone [110], (au centre) Même cliché de diffraction annoté avec l'axe d'ordre 2 et les deux plans-miroirs, (A droite) Cliché simulé avec le logiciel CaRIne Crystallography.

Enfin, nous pouvons préciser qu'une étude complémentaire a été menée par J.Ghanbaja et S. Bruyère, au CC3M au sein de notre laboratoire, avec le logiciel développé par ASTAR dénommé ADT-3D (pour Automated Diffraction Tomography-3 Dimensional), qui permet la reconstruction de l'espace réciproque du réseau de Bravais considéré, afin de vérifier si le groupe d'espace auquel appartient la phase obtenue est bien $Pm\bar{3}$.
La méthode utilisée consiste à acquérir un grand nombre de clichés de diffraction électronique sur la même région du grain de notre échantillon, sur une grande plage de positions de celui-ci réglées par pas de 1 degré (tilt de - 30° à + 30°). A partir de ces clichés de diffraction, le logiciel permet de reconstruire le réseau réciproque et de déterminer la structure cristallographique recherchée par comparaison avec les 230 groupes d'espace. Il discrimine entre tous les groupes possibles avec un ordre de priorité en cas de besoin. Le groupe d'espace $Pm\bar{3}$ est effectivement confirmé par cette méthode numérique.

**c) Image HAADF-STEM de haute résolution**

Une image représentant une zone sélectionnée de la nouvelle phase a été réalisée en mode HAADF-STEM, montrant des colonnes des différents éléments chimiques présents dans la structure (Voir Figure III.31).

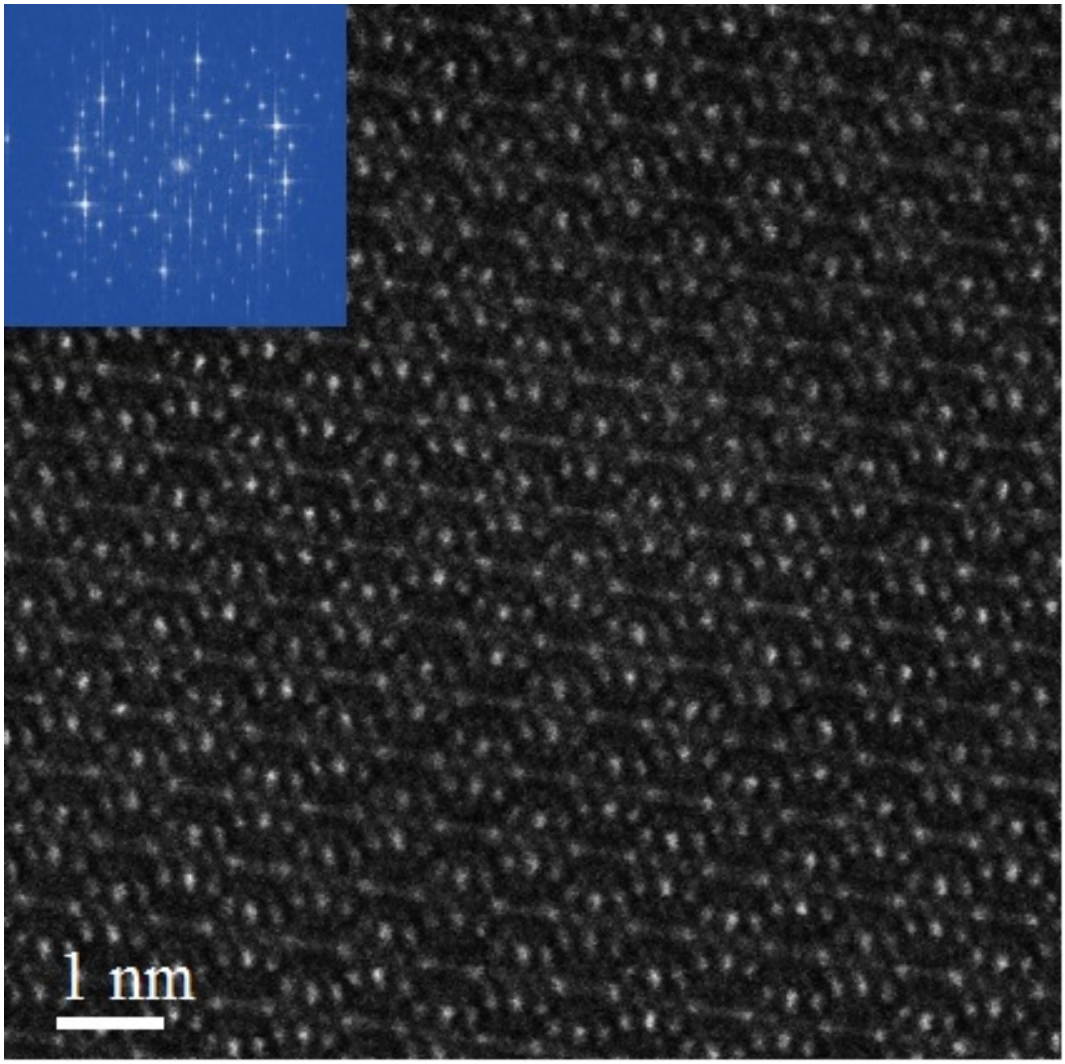



FIGURE *III.31:* Image HAADF-STEM faisant apparaître des colonnes d'atomes brillants (Fe) et plus sombres (Al et Si). FFT correspondante en insertion.

L'intensité de l'image HAADF, dite "en contraste de Z", étant proportionnelle à $Z^{1.7}$, où Z est la valeur du numéro atomique de l'élément chimique considéré, les atomes lourds apparaissent plus brillants tandis que les atomes légers sont plus difficiles à discerner. Une FFT est présentée en insertion. Elle nous donne un paramètre de maille proche de 8.9 Å avec six taches plus intenses qui rappellent les clichés obtenus en microdiffraction (Voir Figure III.26).

Pour illustrer cette variation de contraste, plusieurs profils ont été réalisés le long de lignes parallèles reliant les colonnes atomiques. L'un de ces profils est représenté sur la Figure III.32. La représentation graphique des variations de l'intensité des spots en fonction de la position des points le long de ce profil, permet de mettre en évidence ces variations de contraste. L'examen de l'enveloppe de la courbe indique des intensités variables avec une pseudo-périodicité spatiale de 1.2 nm que l'on peut subdiviser en deux parties : une partie avec trois spots d'intensités relatives supérieures à la moyenne et distants les uns des autres de 0.2 nm le long du profil et une

deuxième partie avec trois spots d'intensités relatives inférieures à la moyenne et distants les uns des autres de 0.2 nm également. L'intensité du pic situé à gauche de chaque triplon varie entre triplons voisins, reflétant probablement des occupations partielles et/ou un désordre chimique dans le matériau.

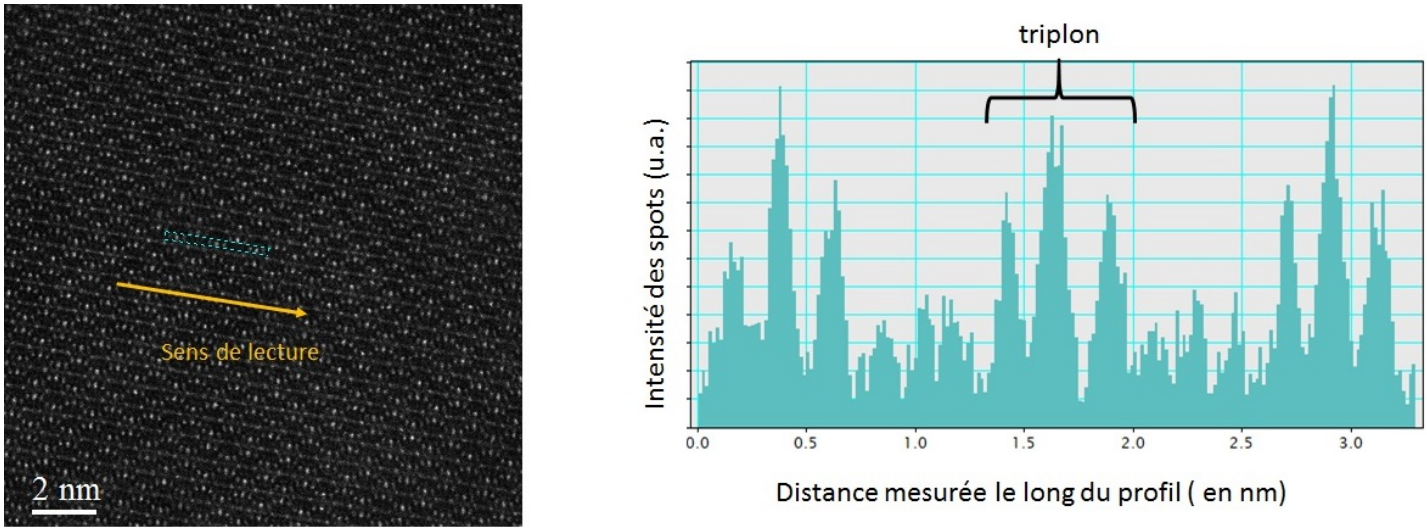



FIGURE *III.32:* (A gauche) Image HAADF-STEM des colonnes d'atomes avec profil en bleu ; (A droite) Histogramme représentatif des variations de l'intensité des points en fonction de la distance mesurée le long du profil.

## III.2. Analyse des échantillons obtenus par hypertrempe sur roue

Les rubans sont préparés comme indiqué au paragraphe II.1. de ce chapitre, avec un bouton primaire contenant les trois éléments Al, Fe, Si en proportions massiques 99.3, 0.5, 0.2 % respectivement.

### III.2.1. Diffraction des Rayons X

Par observation comparée des diagrammes de diffraction des rayons X (source de cobalt de longueur d'onde $\lambda$ = 1.78 Å), nous constatons que pour un échantillon ne contenant pas de silicium, les pics caractéristiques de la phase $Al_6Fe$, bien que discrets, indiquent la présence de cette phase $Al_6Fe$ (5 pics marqués d'un triangle bleu) en plus de la phase $Al_{13}Fe_4$, visible au pied du pic Al de droite situé à $2\theta$ = 45° (Voir Figure III.33 (A)) alors qu'avec du silicium, c'est uniquement la phase $Al_{13}Fe_4$ qui se forme (Voir Figure III.33 (B)). Les pics (références ICCD-PDF) de ces deux phases sont donnés en abscisses sur les deux graphiques. Les pics référencés en rouge correspondent à l'aluminium. Remarquons qu'une comparaison avec les résultats obtenus par fusion à arc avec l'échantillon Al 95 n'est pas immédiatement possible car il s'agit ici d'une composition initiale différente en Al et Fe. Pour autant, l'ajout de Si en petite quantité dans le mélange initial n'a pas favorisé la formation de la phase $Al_9Fe_2$. Voir les travaux

de Shechtman et Horowitz en 1984 [5] se référant aux travaux antérieurs (1977) de Simensen et Vellasamy [1] qui montrent que la multiplicité des phases qui peuvent se former est d'une extrême complexité et ne permet pas de conclure de manière sûre.

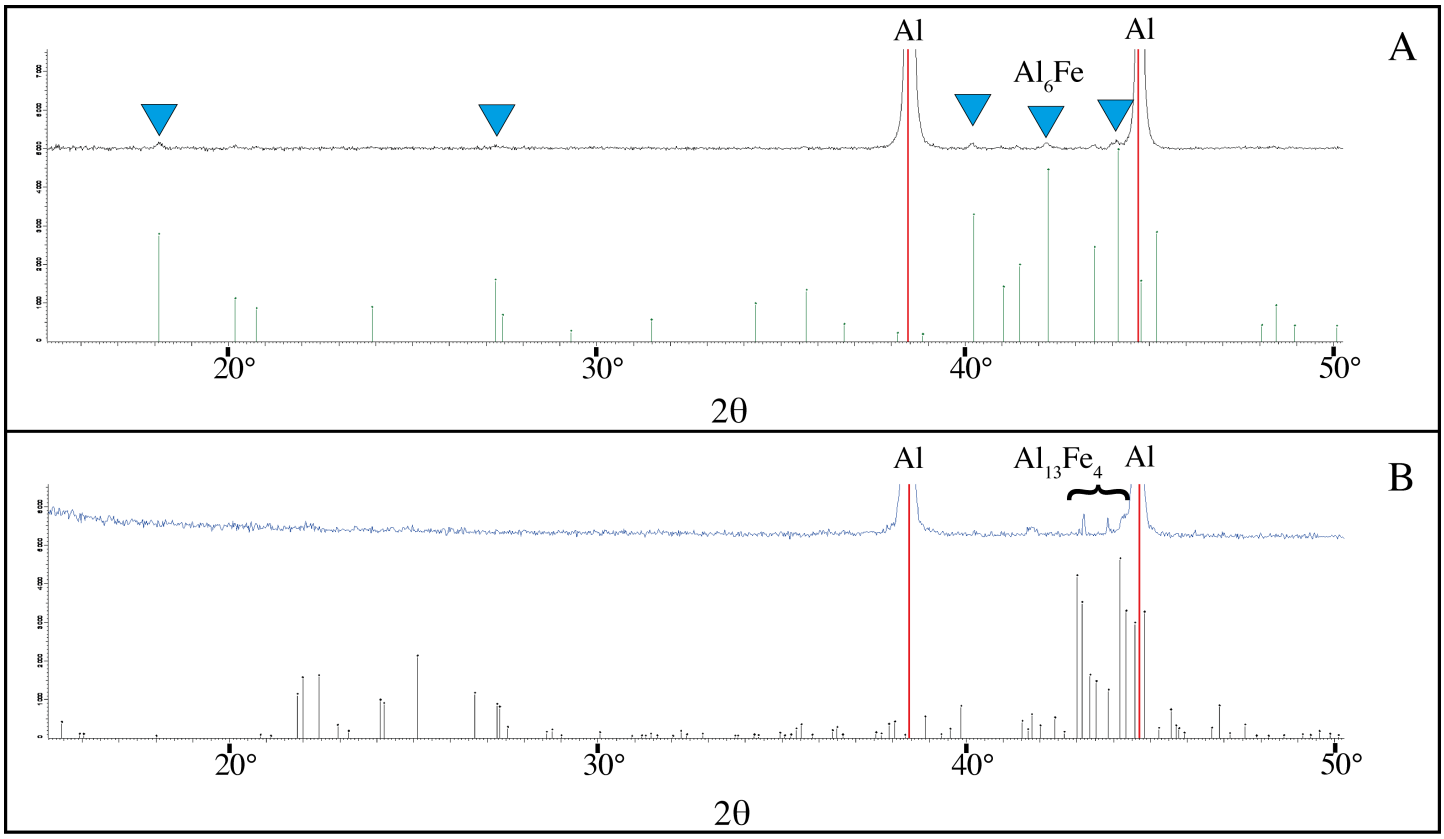



FIGURE *III.33:* Comparaison des diagrammes de diffraction des RX (Intensité en fonction de l'angle 2 $\theta$) sur des rubans Al-Fe contenant en (A) les phases Al (indexation en rouge) et $Al_6Fe$ (indexation par des triangles bleus) et sur des rubans Al-Fe-Si en (B), les phases Al et $Al_{13}Fe_4$.

### III.2.2. Observations au MET

Une lame FIB a été préparée à l'Institut Josef Stefan de Ljubljana en Slovénie par S. Semsari Parapari, à partir d'un ruban issu d'un massif contenant du silicium (pourcentages massiques en Al, Fe, Si : 99.3, 0.5 et 0.2% respectivement). L'objectif est d'analyser les phases en présence. Si l'on se réfère aux résultats obtenus aux rayons X, nous nous attendons à trouver en particulier les phases Al et $Al_{13}Fe_4$.

#### a) Image HAADF-STEM et BF-STEM de haute résolution

Des images sont obtenues en HAADF-STEM, mettant en œuvre les électrons diffusés inélastiquement. L'image HAADF-STEM et l'image BF-STEM obtenues en moyenne résolution (Voir Figure III.34 (a) et (b) respectivement) montrent différents grains Al. La différence de contraste

avec les grains de la matrice Al permet de repérer la présence de phases secondaires par des flèches blanches (a) le long des joints de grain. (Voir Figure III.34 (a)).
Les mêmes images à plus forte résolution (Voir Figure III.34 (c) et (d)) font apparaître l'interface de trois grains Al. La taille moyenne des grains de ces phases secondaires est évaluée à 36±6 nm. Les flèches blanches en (c) marquent l'emplacement des grains des phases secondaires.

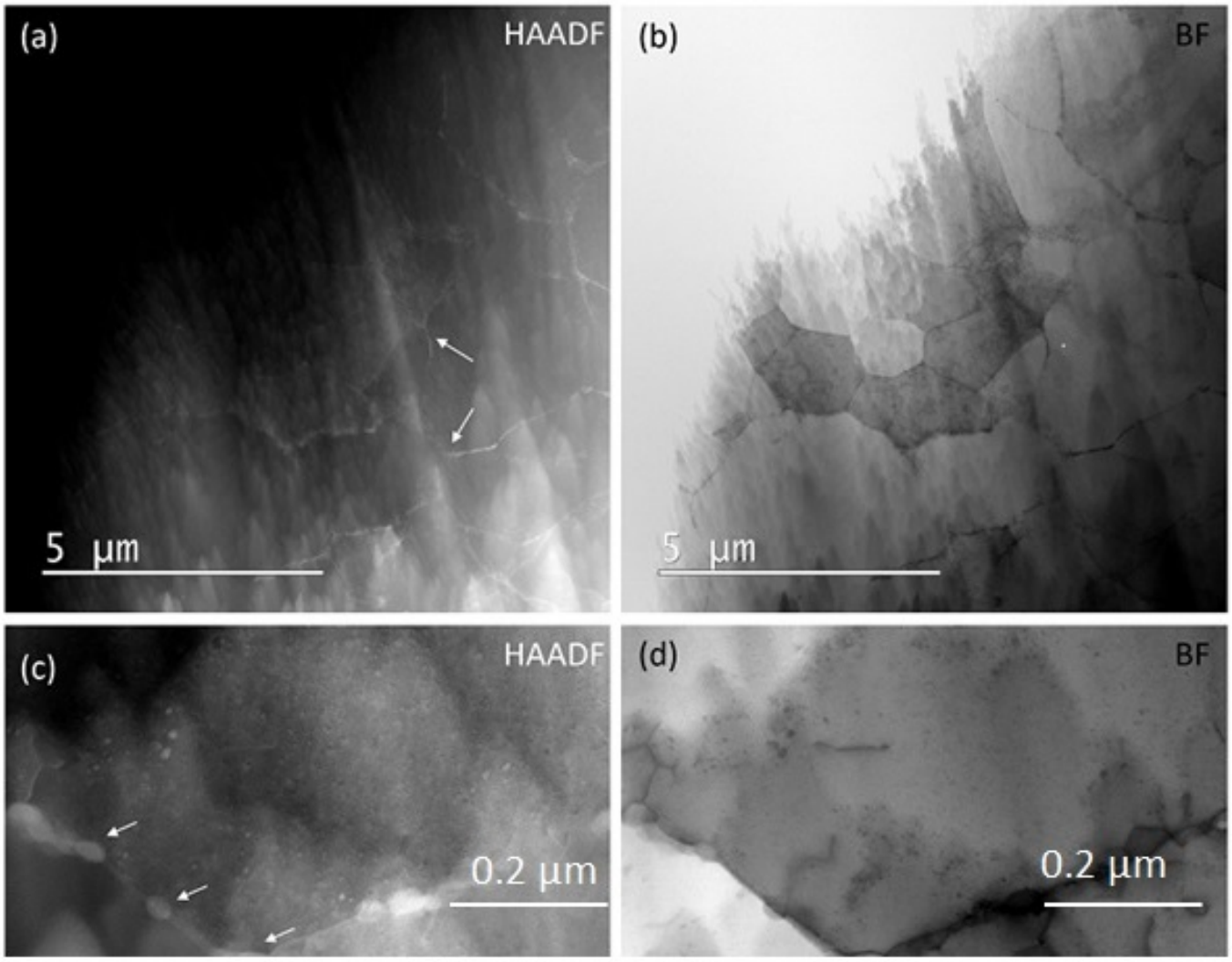



FIGURE *III.34:* (a) et (b) : Images HAADF-STEM et BF-STEM de l'échantillon de ruban montrant différents grains Al. (c) et (d) : Images HAADF-STEM et BF-STEM du même échantillon à plus fort grandissement. Présence de phases secondaires le long des joints de grains indiquée par des flèches blanches en (a) et (c).

Une observation d'un grain de la phase secondaire en BF-STEM à plus haute résolution encore (Voir Figure III.35 (a)), permet de voir plusieurs réseaux de franges parallèles dans différentes orientations. Cela vient confirmer la cristallinité de la phase formée avec des grains présentant différentes orientations. Sur cette même figure en (b), un profil en jaune permet d'estimer la distance constante entre plans atomiques à environ 5 Å comme le montre l'histogramme

d'intensité réalisé le long de ce profil, tel qu'il est reporté en (c). Cependant, à ce stade, il n'est pas possible d'obtenir d'autres informations.

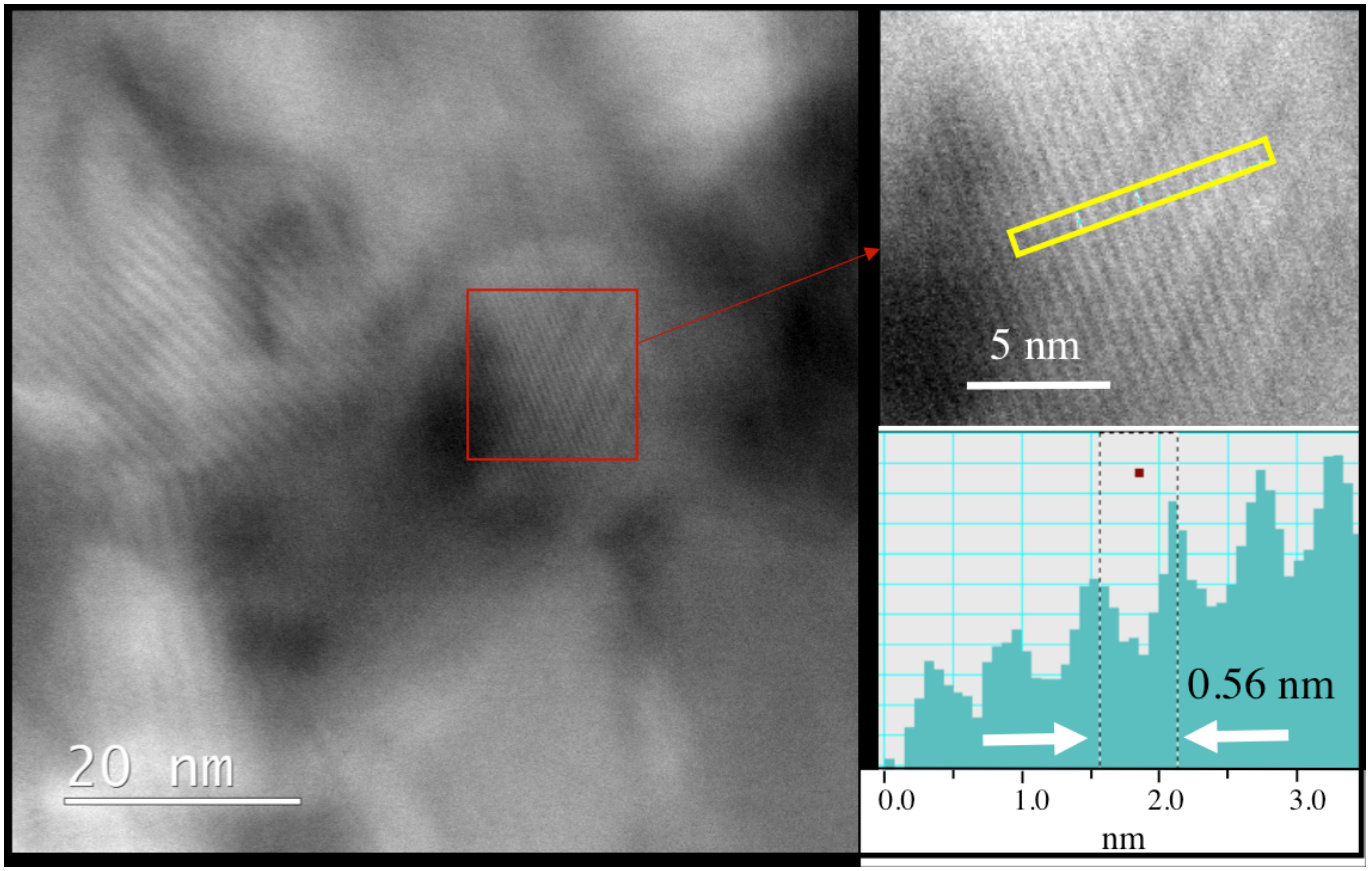



FIGURE *III.35:* Image haute résolution BF-STEM du grain de la phase secondaire avec franges. La distance entre plans atomiques est de l'ordre de 0.56 nm.

**b) Analyse en EDXS couplée au MET**

L'acquisition de cartographies EDXS pour les éléments chimiques Al, Fe, Si obtenues à l'interface des grains de l'échantillon Al-Fe-Si, montre clairement la présence de Al tandis qu'on assiste à une ségrégation de Fe et Si aux joints de grains (Voir Figure III.36). Une analyse quantitative pour deux zones numérotées 1 et 2, confirme la présence de ces 3 éléments, telle qu'elle apparaît dans le spectre obtenu dans la cartographie EDXS. Pour la région 1, la quantification de ces résultats amène à une composition atomique en Al, Fe, Si de 78, 15 et 6% at. respectivement. Cette composition pourrait se traduire sous la forme $Al_{13}Fe_{2.5}Si_1$, et correspond à une stœchiométrie différente de $Al_{13}Fe_4$. Il peut s'agir soit d'un prélèvement différent de notre zone en MET, soit d'une indexation qui semble proche des pics attribués à la phase $Al_{13}Fe_4$ en diffraction des rayons X. Cette phase serait également présente et confirmerait les résultats obtenus par diffraction des rayons X.
Notons que la région matricielle 2 est constituée d'aluminium presque pur (98 % at.).

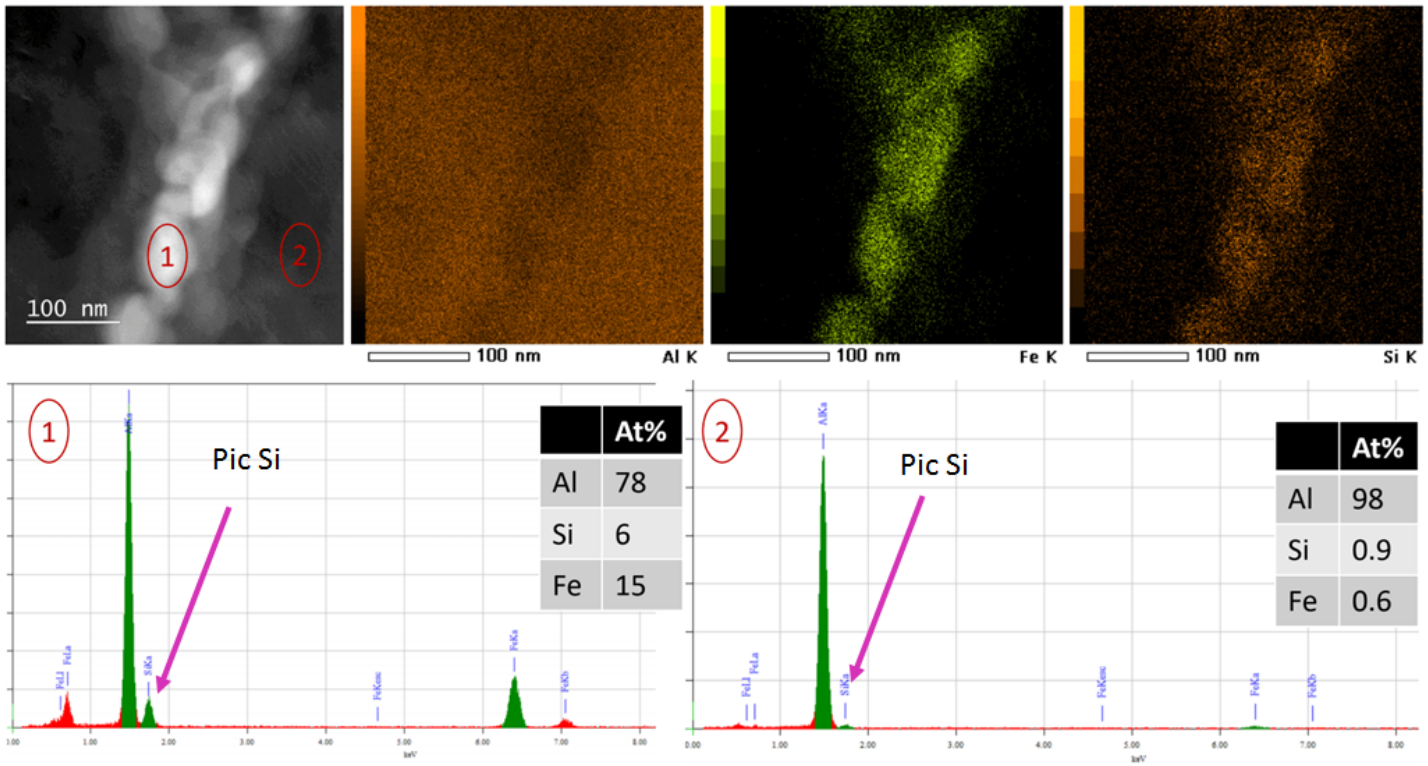



FIGURE *III.36:* (En haut) Image HAADF-STEM et cartographie EDXS pour les éléments Al, Fe, Si obtenue à l'interface des grains sur l'échantillon de ruban Al-Fe-Si analysé. (En bas) Spectres EDXS réalisés sur les régions 1 et 2 et quantifiés en Al, Fe et Si. Les pics verts correspondent à Al, les pics rouges à Fe et les pics fléchés en magenta à Si. L'axe horizontal de chacun des deux spectres est gradué de 0 à à 8 keV.

# IV. Conclusion

Nous pouvons dire que malgré la rapidité de la solidification des mélanges en élements constitutifs très riches en aluminium Al-Fe et Al-Fe-Si, par les deux méthodes expérimentales exploitant la fusion à arc et l'hypertrempe sur roue, il n'a pas été possible de synthétiser le composé métastable $Al_9Fe_2$. En revanche, une nouvelle phase a été mise en évidence. Elle reste à identifier à ce stade.

Les techniques expérimentales mises en œuvre pour analyser les échantillons comme la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage avec Auger et EBSD, la microscopie électronique en transmission, ont conduit à la caractérisation systématique et concordante de l'élément Al et du composé stable le plus riche en aluminium, à savoir $Al_{13}Fe_4$. Elles nous ont permis d'acquérir des informations sur la morphologie étoilée qui apparaît dans notre échantillon refroidi rapidement par fusion à arc, informations relatives à la croissance des dendrites et des relations de maclage.

Rappelons que lors du dosage du fer sur le substrat Al(100), c'est l'alignement des motifs carrés contenus dans les plans d'aluminium pur du composé métastable $Al_9Fe_2$ avec les mailles élémentaires carrées de la surface du substrat qui a favorisé énergétiquement la stabilisation par épitaxie du composé intermétallique et donc sa formation. Or dans le cas de figure de ce chapitre, la relation d'épitaxie n'est évidemment pas présente.

Précisons enfin que ce chapitre de ce travail de thèse donnera lieu à une publication actuellement en projet et signalée en fin de manuscrit.

# Références bibliographiques relatives au chapitre III


[1] C. J. Simensen and R. Vellasamy. Determination of Phases Present in Cast Material of an Al-0.5 Fe-0.2 wt. per cent Si Alloy. *Z. Metallkd.*, 68(6) :428, 1977.

[2] D. Bechet, G. Ragazzoni, and J.-M. Dubois. Pour la Science, Les Alliages d'Aluminium Amorphes, mai 1989.

[3] A. Inoue, K. Ohtera, and T. Masumoto. The Science Reports of the Research Institutes. Technical report, Univ. Sendai-Japan, 1990.

[4] D. Shechtman and E. Horowitz. Characterization of Rapidly Solidified Alloys. *The Johns Hopkins University Center for Materials Research Baltimore Maryland 21218*, 1982.

[5] D. Shechtman and E. Horowitz. Metastable Phases of Rapidly Solidified Al-rich Al-Fe Alloys. *Defense Advanced Research Projects Agency*, 1984.

[6] J.D. Cotton and M.J. Kaufman. Microstructural Evolution in Rapidly Solidified Al-Fe Alloys : An Alternative Explanation. *Metall. Trans. A*, 22A :927.

[7] T. Turmezey, V. Stefaniay, and A. Griger. Al-Fe-Si Phases in Aluminium. *Eng. Mater.*, 44-45 :57, 1990.

[8] S.S. Nayak, H.J. Chang, , D.H. Kim, S.K. Pabi, and B.S. Murty. Formation of Metastable Phases and Nanocomposite Structures in Rapidly Solidified Al-Fe Alloys. *Mater. Sci. Eng., A*, 528 :5967, 2011.

[9] R. Young and T. Clyne. An Al-Fe Intermetallic Phase Formed during Controlled Solidification. *Scr. Metall.*, 15 :1211, 1981.

[10] O. Engler. Comparison of X-ray and Electron Backscatter Diffraction Textures for Back-annealed Al-Mg Alloys. *J. Appl. Crystallogr.*, 42 :1147, 2009.

[11] F.J. Humphreys. Review-Grain and Subgrain characterisation by Electron Backscatter Diffraction. *J. Mater. Sci.*, 36 :3833, 2001.

[12] J. Pouchou. *L'Analyse EBSD : Techniques et Aplications*. EDS Sciences.

[13] R.A. Schwarzer. Automated Grain Orientationation Measurement by Backscatter Kikuchi Diffraction. *Phys. Met. Metall.*, 96 :S104, 2003.

[14] *EBSD Analyse par Diffraction des Electrons Rétrodiffusés*.

[15] D.H. Kim and B. Cantor. Structure and Decomposition Behaviour of Rapidly Solidified Al-Fe Alloys. *J. Mater. Sci.*, 29 :2884, 1994.

[16] J. Grin, U. Burkhardt, M. Ellner, and K. Peters. Crystal Structure of Orthorhombic $CoAl_{13}$. *J. Alloys Compd.*, 206 :243, 1994.

[17] C.L. Henley. Current Models of Decagonal Atomic Structure. *J. Non-Cryst. Solids*, 153-154 :172, 1993.

[18] K.K. Fung, X.D. Zou, and C.Y. Yang. Transmission Electron Microscopy Study of $Al_{13}Fe_4$ Tenfold Twins in Rapidly Cooled Al-Fe Alloys. *Philos. Mag. Lett.*, 55 :27, 1987.

[19] I.R. Fisher, M.J. Kramer, Z. Islam, T.A. Wiener, A. Kracher, A.R. Ross, T.A. Lograsso, A.I. Goldman, and P.C. Canfield. Growth of Large Single-Grain Quasicrystals from High-Temperature Metallic Solutions. *Mat.Sci. and Eng. A*, 10 :294, 2000.

[20] L. Walford. The Structure of the Intermetallic Phase $Al_6Fe$. *Acta Crystallogr.*, 18 :287, 1965.

[21] E. Hollingsworth, G. Frank, and R. Willett. Identification of a New Al-Fe Constituent $Al_6Fe$. *Transactions of the American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, Society of Mining Engineers of AIME*, 224 :188, 1962.

[22] K. Saito, K. Sugiyama, and K. Hiraga. $Al_{13}M_4$-Type Structures and Atomic Models of Their Twins. *Materials Science and Engineering*, 294-296 :279, 2000.

[23] F.C. Frank. Supercooling of Liquids. In *Proc. R. Soc. Lond. A*, volume 215, page 43, 1952.

[24] D. Holland-Moritz, T. Schenk, V. Simonet, R. Bellisent, P. Convert, T. Hansen, and D.M. Herlach. Short-range Order in Undercooled Metallic Liquids. *Materials Science and Engineering*, 375-377 :98, 2004.

[25] E.M. Barber. Chemical Bonding and Physical Properties in Quasicrystals and Their Related Approximant Phases : Known Facts and Current Perspectives. *Appl. Sci.*, 9 :2132, 2019.

[26] G. Kurtuldu, P. Jarry, and M. Rappaz. Influence of Cr on the Nucleation of Primary Al and Formation of Twinned Dendrites in Al–Zn–Cr Alloys : Can Icosahedral Solid Clusters Play a Role ? *Acta Mater.*, 61 :7098, 2013.

[27] G. Kurtuldu, A. Sicco, and M. Rappaz. Icosahedral Quasicrystal-Enhanced Nucleation of the fcc Phase in Liquid Gold Alloys. *Acta Mater.*, 70 :240, 2014.

[28] M. Rappaz, P. Jarry, G. Kurtuldu, and J. Zollinger. Solidification of Metallic Alloys : Does the Structure of the Liquid Matter ? *Met. and Mat. Trans. A*, 2020.

[29] V. Fournée, J. Ledieu, M. Shimoda, M. Krajčí, H.R. Sharma, and R. McGrath. Thin Film Growth on Quasicrystalline Surface. *Isr. J. Chem.*, 51 :1314, 2011.

[30] B. Grushko, W. Kowalski, and M. Surowiec. On the Constitution of the Al-Co-Fe Alloy System. *J. Alloys Compd.*, 491(1) :L5–L7, 2010.

[31] C. Jenks, S.L. Chang, J. Anderegg, P. Thiel, and D. Lynch. Photoelectron Spectra of an $Al_{70}Pd_{21}Mn_9$ Quasicrystal and the Cubic Alloy $Al_{60}Pd_{25}Mn_{15}$. *Phys. Rev. B*, 54 :6301, 1996.

[32] A.M. Adam. Influence of Rapid Solidification on the Microstructure of Aluminium Rich Hypereutectic Al-Co Alloys. *U.P.B. Sci.Bull. B*, 73 :217, 2011.

[33] L.F. Mondolfo. *Aluminium Alloys : Structure and Properties*. Butterworth and Heinemann, 1976.

[34] N.A. Belov, A.A. Aksenov, and D.G. Eskin. *Iron inAluminium Alloys : Impurity and Alloying Element*. Taylor and Francis, 2002.

[35] I. Todd. *Solidification Microstructure Selection in Aluminium-Based Alloys*. PhD thesis, University of Sheffield, 1996.

[36] H. Westengen. Formation of Intermetallic Compounds During DC Casting of a Commercial Purity Al-Fe-Si Alloy. *Z. Metallk.*, 73 :360, 1982.

[37] V.G. Rivlin and G.V. Raynor. Phase Equilibria in Iron Ternary Alloys : Critical Evaluation of Constitution of Aluminium-Iron-Silicon System. *Int. Met. Rev.*, 3 :133, 1981.

# Chapitre IV

# DÉPÔT DE FER SUR $Al_9Co_2(001)$ : DE LA FORMATION D'UNE PHASE HAUTE TEMPERATURE À LA SUBSTITUTION DU COBALT PAR LE FER

## Introduction

Les alliages métalliques complexes sont des composés fascinants qui présentent des propriétés physiques et chimiques uniques que nous avons mentionnées précédemment [1]. Ils sont construits à partir de clusters hautement symétriques et de nombreux travaux ont été entrepris pour aborder les questions liées par exemple à leur dynamique de réseau [2], à leurs structures électroniques [3-5] ou aux mécanismes responsables de leur ordre apériodique à longue portée [6]. Avec la richesse des CMA qui reste à découvrir par l'exploration minutieuse des diagrammes de phases [7], il est probable que de nouveaux phénomènes de volume et de surface émergeront.

Pour la détermination des structures électroniques et cristallographiques des surfaces de CMA à base Al, des monocristaux de taille millimétrique ont été couramment utilisés (d'autant qu'ils étaient disponibles). Ces travaux ont mis en lumière des paysages énergétiques complexes, caractéristiques exploitées pour propager la complexité dans des films minces élémentaires et moléculaires [8-10]. Pour des systèmes spécifiques et dans des conditions de croissance particulières, des CMA ont également été formés avec succès, soit à la demande, soit fortuitement comme alliages de surface [9]. On peut se référer par exemple à la formation de $Al_4Cu_9$, alors que le but visé était d'élaborer des films minces à un seul élément sur des surfaces quasicristallines et approximantes [11-13]. Lors de l'exploration du diagramme de phases Al-Cu, la croissance de la même phase binaire $\gamma$-laiton a été obtenue pour Al/Cu(111) avec une relation épitaxiale déterminée [14]. Encouragée par les propriétés prometteuses des phases intermétalliques

complexes Al-Ir comme revêtements protecteurs [15], l'adsorption d'iridium sur Al(100) a été le thème d'investigations dans diverses conditions de dépôt et il en est résulté la formation du composé $Al_9Ir_2$ orienté (001) comme alliage de surface (Voir Chapitre II, paragraphe II.2) [16]. Les mesures de microscopie électronique en transmission pratiquées sur la section transversale ont révélé une croissance de ce CMA sur Al(100) et éclairé le mécanisme conduisant à la relation épitaxiale observée parmi les deux antagonistes [16]. De plus, les croissances des phases CMA riches en Al ($Al_{13}Fe_4$ et $Al_5Fe_2$) ont été mises en évidence à l'interface revêtement-substrat lors de l'immersion à chaud de pièces en acier aluminisé, procédé utilisé pour limiter la corrosion et l'oxydation de la fonte et des aciers [17]. En tant que système modèle, l'adsorption de Fe sur Al(100) a été réalisée pour étudier la possibilité de développer des interfaces CMA/Al et pour déterminer quel intermétallique se formerait. Dans ce travail de thèse, comme le relate *in extenso* le chapitre II, le dépôt de Fe sur Al(100) à une température supérieure à 593 K, a conduit de façon inattendue à la croissance d'une phase métastable $Al_9Fe_2$ [18]. Avant l'étude de cette surface, cette phase binaire n'a été rapportée qu'une seule fois pour une fonte d'un alliage Al-Fe-Si par Simensen et Vellasamy en 1977 [19]. Les films minces des deux composés $Al_9Ir_2$(001)et $Al_9Fe_2$(001) adoptent des relations épitaxiales identiques avec le substrat Al(100). Ces deux intermétalliques sont considérés comme isostructuraux du composé $Al_9Co_2$ [20].

Les structures de volume de ces composés peuvent être décrites le long de l'axe c en alternant couches Al pur et couches Al + métal de transition (TM) (Voir Figure II.10). Comme pour la plupart des CMA, les structures électroniques de volume et de surface de $Al_9Co_2$ présentent un pseudo-gap au niveau de Fermi résultant d'une forte interaction entre la zone de Brillouin et la surface de Fermi combinée avec une hybridation *sp-d* [21]. La couche supérieure de la surface $Al_9Co_2$(001) se termine par des plans Al pur [21]. Même présentant une corrugation plus élevée que la surface Al(100), ces plans ont été approximés comme des couches de type Al(100) en raison simplement des similitudes partagées avec l'arrangement atomique local. Etant donné que la surface $Al_9Co_2$(001) se termine par des plans Al(100) pur, nous pouvons nous attendre à obtenir une phase similaire lorsque le fer est déposé sur le substrat $Al_9Co_2$ (001), et possiblement la croissance d'une phase $Al_9(Fe,Co)_2$, dans les limites rapportées par Grushko [22] et Zhu [23]. Dans le premier scénario, les résultats pourraient être transférés pour obtenir un revêtement double de structure continue, mais avec une transition chimique brutale. Dans l'autre cas, on peut s'attendre à une distribution aléatoire de Fe sur les sites Co dans la région proche de la surface $Al_9Co_2$(001). D'autres alternatives sont également prévues, y compris la formation de monocouches pseudomorphiques mono-élément, ou la croissance de CMA riches en aluminium tels que les composés binaires $Al_{13}Fe_4$ et $Al_5Fe_2$ sans oublier la phase haute température $Al_8Fe_5$ [24,25].

Afin de tester ces hypothèses, nous avons réalisé l'adsorption de Fe sur une surface propre de $Al_9Co_2$(001) sous conditions d'ultra-vide (typiquement $5.10^{-10}$ mbar), entreprise qui, à notre

connaissance, reste jusqu'à présent inexplorée. Avec Fe et Co en compétition, cette étude est de nature à mettre en évidence la stabilité de certaines phases de surface en fonction des conditions de dépôt (taux de couverture et température). Les objectifs multiples de cette étude visent à déterminer les composés binaires ou les phases ternaires résultants, les structures de surface ainsi que leurs modes et mécanismes de croissance. Cette approche expérimentale pourrait conduire également à la formation d'alliages métalliques complexes, indisponibles en tant que monocristaux que l'on peut habituellement obtenir grâce aux techniques de croissance conventionnelles. Afin d'accroître notre compréhension au niveau atomique, cette étude a combiné des méthodes expérimentales incluant les techniques de diffraction d'électrons à basse énergie, de microscopie à effet tunnel, de spectroscopie de photoélectrons induite par les rayons X avec une approche calculatoire basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité. Dans le paragraphe I, nous décrirons les méthodes expérimentales et numériques auxquelles nous avons eu recours. Suite à l'adsorption de Fe sur l'intermétallique $Al_9Co_2(001)$, les résultats expérimentaux et les simulations numériques seront présentés dans le paragraphe II. La plupart des résultats significatifs seront discutés à la suite en III avant la discussion et la conclusion.

# I. Détails expérimentaux et numériques

## I.1. Détails expérimentaux

Le monocristal $Al_9Co_2$ a été élaboré à l'Université Ludwig Maximilian de Münich par P. Gille, en utilisant la technique Czochralski (Voir Chapitre I. 1.) à partir d'un cristal germe orienté de manière telle que les plans (001) soient perpendiculaires à la direction de tirage. Ce substrat a déjà été utilisé au sein de l'équipe à l'occasion d'un précédent travail de thèse (pour plus de détails, voir les travaux de S. Alarcón-Villasecca [21]). Après la croissance, l'orientation du cristal a été vérifiée par diffraction Laüe en retour puis il a été coupé pour obtenir une orientation $Al_9Co_2(001)$. La surface $Al_9Co_2$ (001) a subi un polissage au papier abrasif avec des tailles de grains de diamant décroissantes jusqu'à 0.25 $\mu$m, suivi d'une dernière étape dans un bain aqueux de silice colloïdale Syton OP-S (Struers) contenant des microparticules de silice de 0.02 $\mu$m de diamètre qui abrasent la surface de l'échantillon.

Une fois dans des conditions d'ultra-vide (pression de base de $3.10^{-11}$ mbar), la préparation et la caractérisation de la surface $Al_9Co_2(001)$ sont effectuées sur la plateforme ASURE à plusieurs chambres, équipée d'un microscope à effet tunnel à balayage (VT-STM) à température variable, opérant dans notre cas à température ambiante. Les techniques LEED et XPS, permettent ensuite une description complète des compositions chimiques et des structures proches de la surface. Les images STM ont été enregistrées en mode courant constant. Les spectres XPS ont été mesurés à l'aide d'un analyseur hémisphérique et d'une source de rayons X Mg $K_\alpha$ non-monochromatisée

(1253.6 eV). Avant chaque dépôt de Fe, la préparation de l'échantillon consiste en cycles répétés de pulvérisation ionique par $Ar^+$ à 2 keV pendant 30 min, suivie d'un recuit à 953 K pendant 90 min. La température de la surface a été contrôlée à l'aide d'un pyromètre optique avec une émissivité réglée à 0.35. L'ordre de la surface et la propreté sont systématiquement vérifiées à l'aide des techniques LEED (cliché LEED net) et XPS (absence de pics d'oxygène et de carbone détectables). Des atomes de Fe ont été déposés à partir d'une tige de haute pureté (99.99 +% en masse) insérée dans un évaporateur à faisceau d'électrons. La pression a été maintenue en dessous de $5.10^{-10}$ mbar pendant le dosage du fer. La température du substrat intermétallique a été fixée entre 593 et 873 K. Le taux de couverture, maintenu constant égal à $2.2.10^{-2}$ MLE/s pour toutes les expériences, a été calibré en dosant Fe sur Ag (111) comme cela a été décrit au chapitre II pour la calibration des dépôts de Fe sur Al(100), c'est-à-dire en mesurant la surface fractionnaire couverte lors des dépôts successifs de Fe. L'adsorption de Fe sur la surface $Al_9Co_2$(001) est citée en tant que monocouche équivalente (MLE) où 1 MLE correspond au dépôt d'une monocouche complète de Fe sur Ag(111) comme nous l'avons vérifié à l'aide de l'imagerie STM. La composition chimique proche de la surface a été établie à l'aide de la technique XPS à résolution angulaire (AR-XPS). Le faisceau de rayons X est focalisé sous un angle porté manuellement de 0 à 70° par rapport à la normale à la surface de l'échantillon.

## I.2. Détails numériques

Des calculs et des simulations numériques ont été réalisés au sein de notre équipe par F. Brix et E. Gaudry.

Les optimisations structurelles et les calculs de structure électronique ont été effectués dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité, en utilisant la méthode de pseudopotentiel à onde plane telle qu'elle est implémentée dans le très efficace VASP [26-29]. La méthode PAW pour Projector augmented Wave [30, 31] a été appliquée pour décrire l'interaction entre les électrons de valence et le cœur ionique. L'échange électronique et la corrélation sont décrits par l'approximation du gradient généralisé polarisé en spin (GGA-PBE pour Generalized Gradient Approximation-Perdew-Burke-Ernzerhof) [32, 33]. Huit électrons de valence ont été explicitement traités pour Fe ($4s^1 3d^7$) et trois pour Al ($3s^2 3p^1$). Les énergies totales ont été minimisées jusqu'à ce que les différences d'énergies deviennent inférieures à $10^{-5}$ eV entre deux cycles électroniques lors des optimisations structurelles. Les structures atomiques ont été tracées à l'aide du logiciel VESTA [34], relaxées à l'aide de l'algorithme de gradient conjugué jusqu'à ce que les forces de Hellmann-Feynman soient aussi faibles que 0.01 eV/Å. Des calculs pour le volume et le slab ont été effectués en utilisant une énergie de coupure de 450 eV des fonctions d'onde ($E_{cut}$) et une grille de points k centrée en Γ 15×15×1 générée selon le schéma de Monkhorst-Pack [35]. Des slabs symétriques ont été construits à l'aide de l'environnement de simulation atomique (ASE) [36] en utilisant une épaisseur de slab supérieure au paramètre de cellule en volume $Al_8Fe_5$ $c$ = 8.81 Å. Les énergies de surface ont été calculées recourant à la méthode décrite dans des études précédentes [37, 38].

Notons que nous avons créé des interfaces entre le substrat $Al_9Co_2$ (001) et $Al_8Fe_5$ en déposant le film mince tourné de 45° au plus près du substrat, avec une translation aléatoire dans le plan pour différents dépôts et avec une condition de proximité maximale de 1.8 Å entre deux voisins.

# II. Résultats

## II.1. La surface $Al_9Co_2$(001)

Avant le dépôt de Fe, la surface $Al_9Co_2$(001) a été préparée et caractérisée à l'aide d'images STM et des techniques XPS et LEED (Voir Figure IV.1).

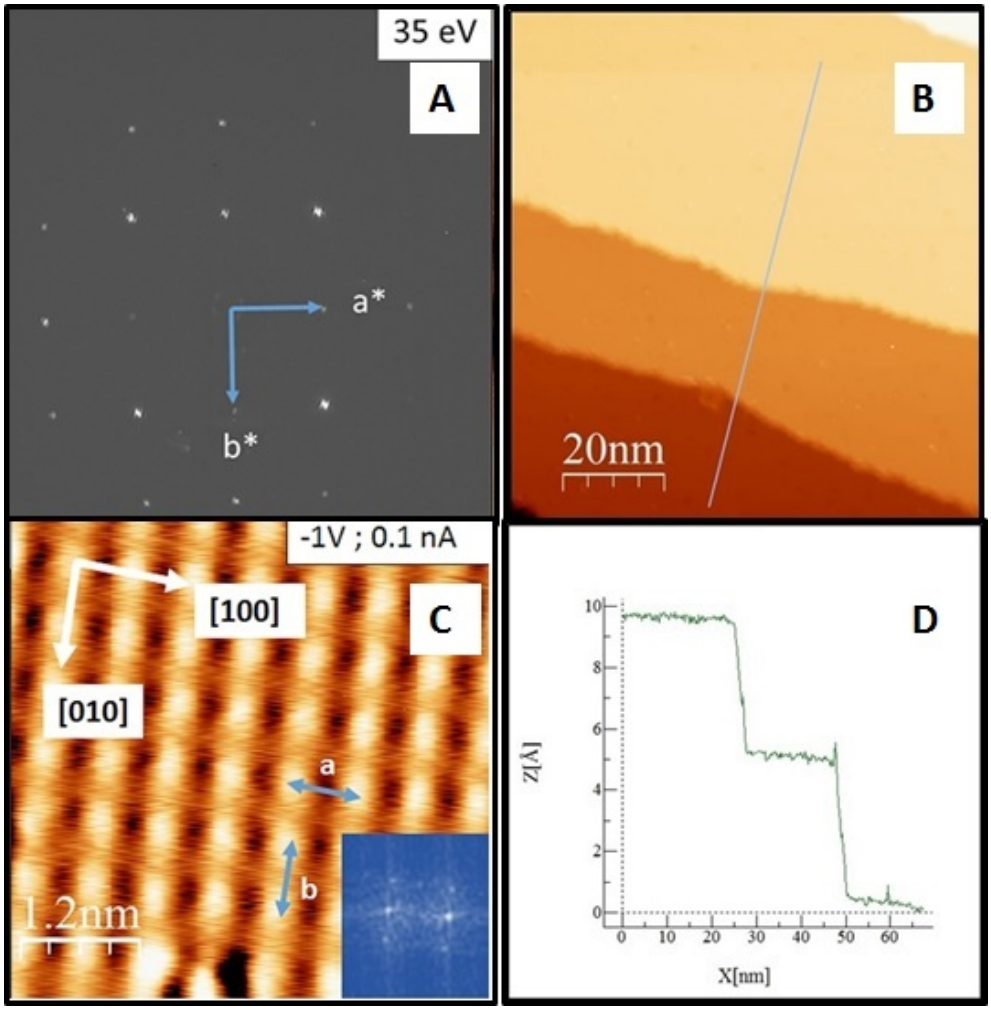



FIGURE *IV.1:* (A) Cliché de LEED à 35 eV de la surface nue de l'échantillon $Al_9Co_2$(001) avec les vecteurs de base du réseau réciproque a* et b*. (B) Image STM (100 nm×100 nm) montrant les terrasses atomiques à la surface. (Conditions tunnel : $V_t$ = -1.5 V ; $I_t$ = 0.1 nA). (C) Image STM haute résolution (5 nm×5 nm) de ce même échantillon chauffé à 953K où a et b représentent les paramètres de maille (Conditions tunnel : $V_t$ = -1.0 V ; $I_t$ = 0.1 nA.) avec Transformée de Fourier 2D de l'image STM en médaillon. (D) Profil de hauteur Z en fonction de la distance X correspondant à la ligne bleue en (B).

Les résultats obtenus sont cohérents avec la structure monoclinique définie dans le groupe spatial $P2_1/c$ (symbole Pearson mP22). Les paramètres de maille de $Al_9Co_2$ sont $a$ = 6.22 Å, $b$ = 6.29 Å, $c$ = 8.56 Å et $\beta$ = 94.77° [20]. A l'échelle atomique, la surface nue présente de larges terrasses planes séparées par une hauteur de marche unique égale à 4.3±0.2 Å (voir Figure IV.1 (B) et (D)), en accord avec la distance interplanaire d(001) de $Al_9Co_2$ (Voir Figure IV.1(D) ) [21]. La surface propre de $Al_9Co_2$(001) présente un motif LEED (1×1) avec un fond continu faible. Comme le révèlent les mesures à partir de la transformée de Fourier calculée en utilisant des images STM haute résolution (Voir Figure IV.1 (C)), il correspond dans l'espace réel à une maille élémentaire de paramètres égaux à $a$ = 6.2±0.2 Å et $b$ = 6.3±0.2 Å, ce qui est en bon accord avec la référence [20].

Comme l'indiquent l'expérience et la méthode *ab initio* [21], la surface (001) de l'intermétallique $Al_9Co_2$ monoclinique correspond à une troncature en volume à terminaisons denses de plans Al pur. Malgré l'absence d'atomes de TM dans la couche de surface la plus superficielle, il existe une petite dépendance à la tension de polarisation pour le contraste STM en raison de la densité locale d'états affectés par le caractère covalent des liaisons Al-Co (hybridation *sp-d*) et l'asymétrie des DOS partielles vis-à-vis de $E_F$.

Dans la direction [001], la structure de $Al_9Co_2$ peut être décrite comme un empilement de couches plates Al pur (F et F') alternées avec des couches (Al + Co) plissées (P et P' comme dans le cas de $Al_9Fe_2$(001). On pourra se reporter à la Figure II.10 (A). Dans une séquence PFP'F' comme le montre la Figure IV.2) similaire à la précédente, le volume de $Al_9Co_2$ (001) se termine par des plans Al pur qui, tandis que plus corrugués, sont similaires à un plan semblable à Al(100) par leurs motifs locaux. Par conséquent, les couches F et F 'apparaissent alternativement sur des terrasses consécutives. En raison du groupe d'espace du substrat (groupe d'espace $P2_1/c$), ces deux plans sont reliés les uns aux autres par des opérations de symétrie entraînant deux orientations différentes des motifs Al sur des terrasses consécutives de la surface $Al_9Co_2$(001).

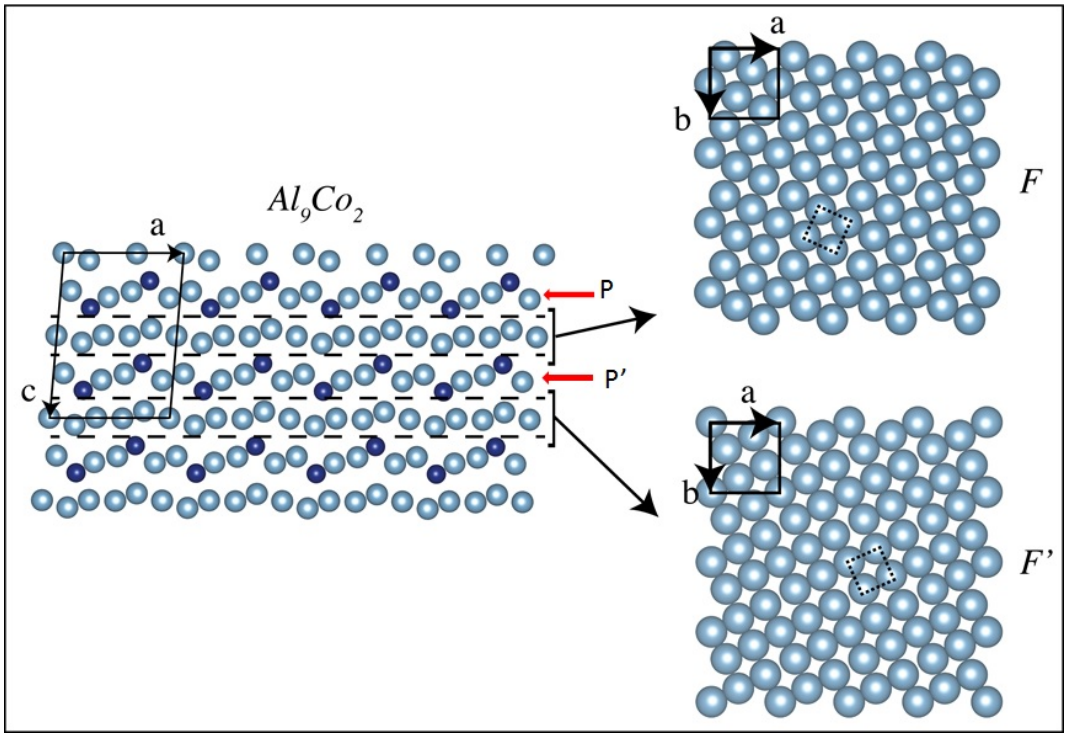



FIGURE *IV.2:* (A gauche) Représentation de la structure du volume de $Al_9Co_2$ vue le long de la direction [010] comme un empilement périodique de couches planes d'Al pur (F et F') et de plans corrugués (Al + Co) notés P et P'. Les atomes Al et Co sont représentés par les sphères bleu clair et bleu foncé respectivement. (A droite) Modèle des sphères sur les plans F et F' (001). Un motif d'atomes Al a été mis en évidence sur chaque couche de type F par un carré en pointillés noirs.

## II.2. Adsorption de fer sur la surface $Al_9Co_2(001)$

### II.2.1. Influence du taux de couverture lors du dosage du fer à 593 K

Nous rapportons des expériences d'adsorption de Fe sur la surface propre $Al_9Co_2(001)$ maintenue à $T_{sub}$ = 593 K.

Entre 1 et 4 MLE de Fe déposés, les clichés LEED affichent les taches de diffraction du substrat intermétallique et d'autres taches associées aux trois régions constituées par trois domaines rotationnels D1, D2 et D3. Comme ceci est montré sur la Figure IV.3 (A) pour le cas précis du dosage de 2 MLE de Fe sur la surface $Al_9Co_2(001)$, un domaine D1 correspond à une phase apparemment $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45°$ représentée par des vecteurs $a_1^*$ et $b_1^*$ du réseau réciproque en couleur verte. Deux autres domaines (domaines D2 et D3 avec respectivement des vecteurs $a_2^*$ et $b_2^*$ en bleu et $a_3^*$ et $b_3^*$ en rouge), conduisant aux taches nettes de diffraction, sont tournés symétriquement

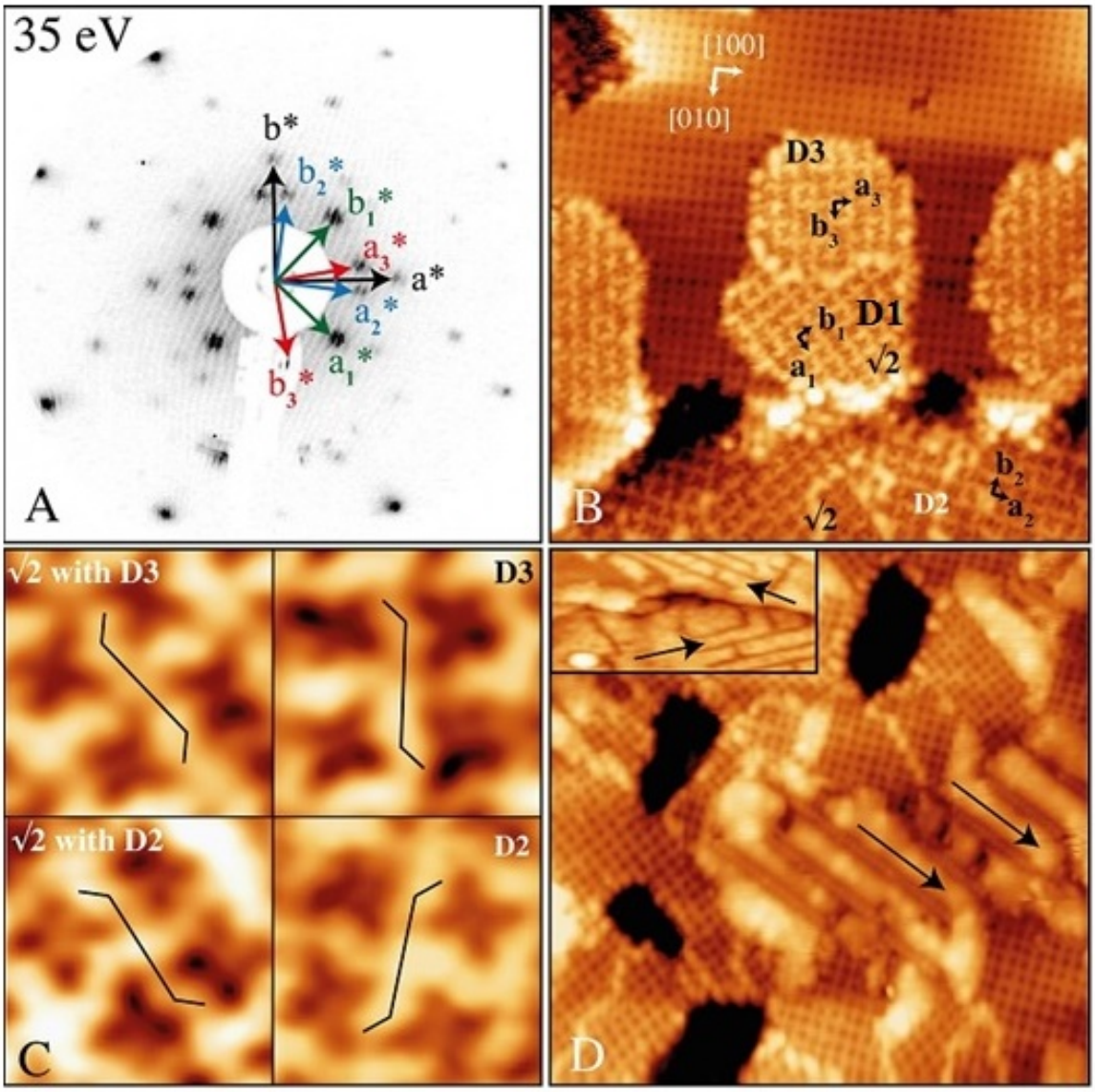



FIGURE *IV.3:* (A) Cliché LEED obtenu après dosage de 2 MLE de fer sur la surface $Al_9Co_2$(001) chauffée à 593 K. (B) Image STM (Conditions tunnel : $V_t$ = 1.0 V ; $I_t$ = 0.1 nA.) en haute résolution (25 nm×25 nm) obtenue après dépôt de 2 MLE de fer, montrant la présence de trois domaines D1, D2 et D3. (C) Images STM (Conditions tunnel : $V_t$ = 1.0 V ; $I_t$ = 0.1 nA.) en très haute résolution (2 nm×2 nm) des structures locales (symbole en forme de S) observées au niveau des domaines D2 et D3. (D) Image STM (35 nm×35 nm)(Conditions tunnel : $V_t$ = - 1.2 V ; $I_t$ = 0.1 nA.) obtenue après dépôt de 2 MLE de fer. La couche initiale d'îlots se propage le long d'une direction spécifique comme l'indiquent les flèches noires. En insertion : mise en évidence par l'image STM (30 nm×14 nm) de l'orientation changeante des îlots sur des terrasses consécutives séparées par une simple hauteur de marche.

de 8.0±0.5° à partir de la direction [100] du substrat. Ainsi, l'orientation du domaine 3 semble induire une coïncidence dans l'espace réciproque entre ses taches (3,-1), (1,3), (4,2) et les taches de diffraction du substrat (2, -1), (1,2), (3,1) respectivement. De même, le domaine 2 aurait

ses spots (3,1), (1,-3), (4,-2) proches ou coïncidant avec les spots de diffraction du substrat (2,1), (1,-2), (3,-1) respectivement. Dans notre limite de détection, aucune tache de domaine n'a pu être détectée à proximité immédiate des spots de diffraction du substrat (2,-1), (1,2), (2,1) et (1,-2) lors de l'augmentation de l'énergie LEED (inspection dynamique).

Les images STM en haute résolution, (Voir Figure IV.3 (B et C) respectivement (25 nm$\times$25 nm) et (2 nm$\times$2 nm)) effectuées sur la surface dosée par 2 MLE de fer confirment la formation de trois domaines rotationnels. De plus, sous ces conditions de dosage, la morphologie de marches et de terrasses sur la surface $Al_9Co_2(001)$ reste visible, et la maille élémentaire de surface est toujours bien résolue comme le soulignent les vecteurs de base (voir Figure IV.3 (B)). Le substrat présente également de larges pores développés à travers les terrasses (voir Figure IV.3 (D)). Comme l'illustre la Figure IV.3(B), les domaines ressemblent à des îlots avec une hauteur mesurée à partir de l'histogramme calculé à 1.2 Å sur chaque terrasse pour une polarité positive de la tension tunnel. Chaque domaine présente une maille élémentaire de surface carrée avec un paramètre de maille provenant de calculs de FFT égale à 9.0$\pm$0.5 Å. Pour visualiser cet arrangement, un symbole en forme de S a été superposé sur chaque image (voir Figure IV.3 (C)) . Les domaines notés $\sqrt{2}$ correspondent à la phase $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})$R45°. Sur deux terrasses consécutives, les motifs $\sqrt{2}$ sont inversés comme le met en évidence le symbole en forme de S matérialisant les structures locales. Le même effet est observé entre les domaines D2 et D3. Les domaines $\sqrt{2}$ coexistent avec D3 ou avec D2 sur chaque terrasse. Bien que 3 domaines rotationnels aient été formés à la surface de l'intermétallique, les domaines 2 et 3 ne coexistent pas sur les mêmes terrasses. Au lieu de cela, chaque domaine D2 et D3 apparaît alternativement sur toutes les terrasses avec le domaine $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})$R45°, qui lui est toujours présent. Aucune résolution structurale n'a pu être obtenue par la STM dans ces îlots, indiquant soit une petite cellule unitaire et/ou une densité d'états électroniques délocalisée. Le cliché LEED est préservé jusqu'à 4 MLE avec des taches de plus faible intensité attribuées à la phase intermétallique $Al_8Fe_5$. Cette distribution est reflétée dans le cliché de LEED (voir Figure IV.3 (A)) avec des intensités de taches comparables pour les domaines D2 et D3 et des intensités plus fortes pour le domaines D1 car il est présent sur chaque terrasse. Suite à un examen attentif des images de STM, la structure semble similaire dans les domaines et relatée par des opérations de symétrie. En effet, les motifs locaux du domaine D2 et du domaine D3 sont inversés l'un par rapport à l'autre. Comme le montre la Figure IV.3 (C), cela s'applique également entre les domaines $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})$R45° situés sur des terrasses séparées par une seule hauteur de marche. Lors d'un dépôt supplémentaire de Fe, la densité des domaines est croissante tout comme la densité des pores. Cela se traduit par une surface fragmentée avec un groupe isolé de domaines jointifs (voir Figure IV.5 (B)), conduisant ainsi à une surface présentant un caractère en 3D prononcé. Sur la Figure IV.3 (D) qui correspond à une image STM (35 nm$\times$35 nm) obtenue après dépôt de 2 MLE de fer, on observe des îlots dont le contraste le plus brillant est assigné au motif de la seconde couche. La couche initiale d'îlots est anisotropique et se propage le long d'une direction spécifique comme l'indiquent

les flèches noires. En insertion, et mise en évidence par l'image STM (30 nm$\times$14 nm), l'orientation des îlots change sur des terrasses consécutives séparées par une simple hauteur de marche.

Sur la figure IV.4 (A)), notons comme sur la figure précédente que dans certaines terrasses, des pores de profondeur sous-nanométrique se sont formés lors de l'adsorption de Fe. Les contrastes des images STM dépendent de la tension de polarisation tunnel, les motifs en forme de S étant remplacés par un motif carré (voir Figure IV.4 (B)). Les domaines adjacents sont séparés par des joints de grains affichant un contraste plus brillant en polarité positive. Deux domaines identiques voisins peuvent être parfois déplacés l'un par rapport à l'autre par glissement, c'est-à-dire qu'ils ne sont pas dans la continuité l'un de l'autre.

À partir des paramètres de réseau mesurés expérimentalement et en considérant le diagramme de phase Al-Fe (se reporter à la Figure II.2), les domaines formés lors du dépôt de Fe à 593 K pourraient être attribués à la phase intermétallique $Al_8Fe_5$, c'est-à-dire une phase dont la structure est celle du composé cubique centré $\gamma$-laiton, de type Hume-Rothery $Zn_8Cu_5$ appartenant au groupe d'espace $I\bar{4}3m$ (a = 8.9757 Å). C'est une phase haute température dans le système Fe-Al, initialement rapportée par Gwyer et ses collaborateurs [39] et reprise plus récemment par Stein et ses collaborateurs [40].

À 7 MLE, le cliché LEED a changé avec seulement 8 taches de diffraction visibles à 77 eV (voir Figure IV.5 (A)), reflétant ainsi une structure de surface moins complexe. Deux réseaux carrés réciproques sont nécessaires pour décrire le modèle de diffraction orienté à $\pm 26.5 \pm 0.5^{\circ}$ de la direction $Al_9Co_2$[100]. Ces orientations rappellent les orientations des îlots mesurées à 2 MLE (voir Figure IV.3 (A)). Les grands spots (1,0) et (0,1) de la nouvelle phase formée lors du dépôt de 7MLE de Fe sont légèrement décalés des spots (2,1) et (1,2) du substrat $Al_9Co_2$ (Voir Figure IV.5(A)). La constante de réseau mesurée à partir du cliché LEED est égale à 2.95$\pm$0.10 Å. Les mesures STM révèlent une surface 3D consistant en un empilement d'îlots (Voir Figure IV.5 (B)). Les hauteurs de marche mesurées entre deux grands îlots sont environ de 3.0$\pm$0.5 Å.

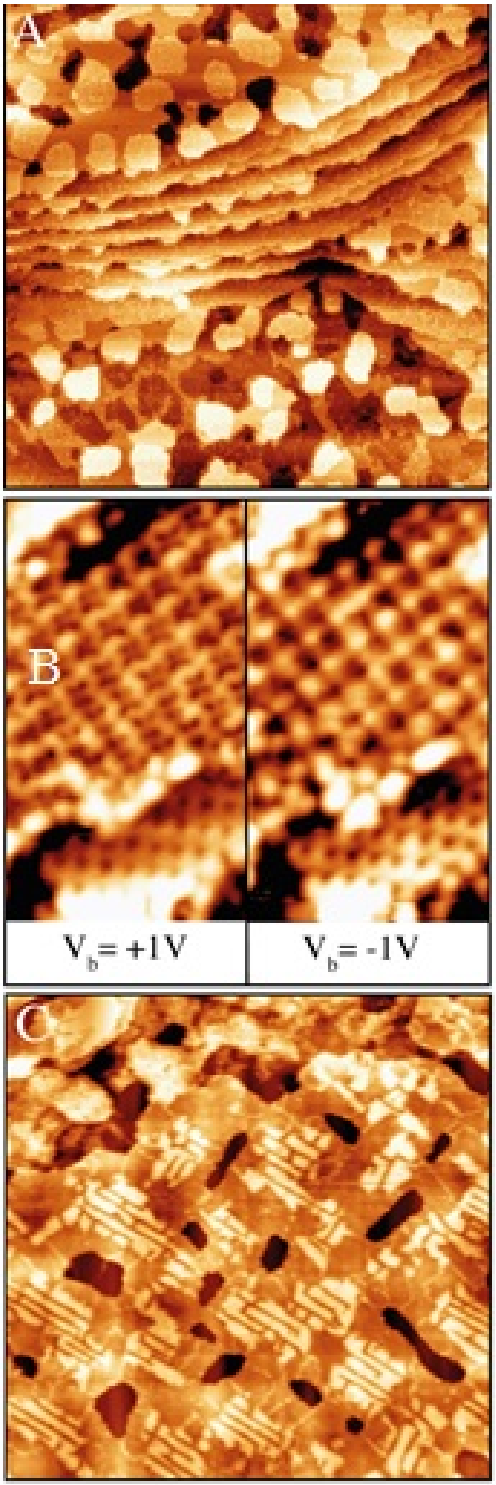



FIGURE *IV.4:* (A) Image STM (150 nm×150 nm) révélant de larges pores formés sur les terrasses après dosage de 1 MLE de fer à 593 K sur $Al_9Co_2$(001) ($V_b$ = +1 V ; $I_t$ = 0.1 nA). (B) Image STM haute résolution (11 nm×6.3 nm) enregistrée sur les mêmes régions pour deux polarisations distinctes avec $I_t$ = 0.1 nA. (C) Image STM (100 nm×100 nm) obtenue pour un dosage de 2 MLE de fer à 593 K où la surface de la seconde couche apparaît sous forme d'îlots brillants orientés ($V_b$ = +1.2 V ; $I_t$ = 0.1 nA).

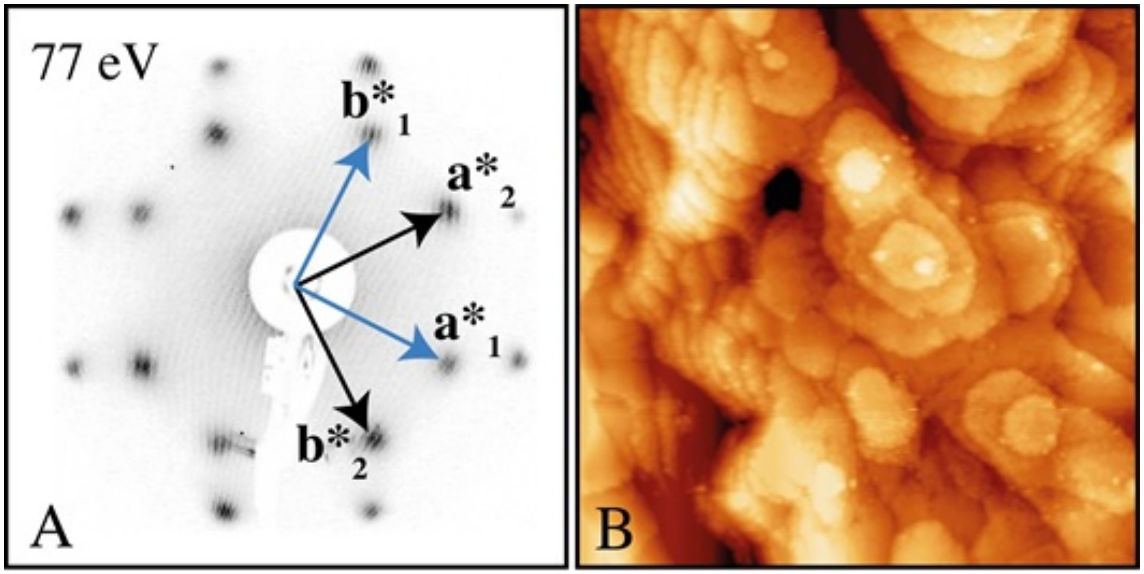



FIGURE *IV.5:* (A) Cliché de LEED obtenu après dosage de 7 MLE de fer sur la surface $Al_9Co_2$(001) chauffée à 593 K. (B) Image STM (100 nm×100 nm) correspondante (Conditions tunnel : $V_t$ = +1.2 V ; $I_t$ = 0.1 nA).

Suite à la caractérisation structurale de la surface des films minces, la composition chimique de la surface a été examinée en fonction du dépôt de Fe en utilisant les techniques XPS et AR-XPS avec des angles d'inclinaison du faisceau de photoélectrons allant de 0 à 70° Par rapport à la normale à la surface. À cette fin, l'élimination des satellites de Mg $K_\alpha$ et une soustraction du fond de Shirley [41] ont été appliquées aux spectres des niveaux de cœur Al 2$p$, Fe 2 $p_{3/2}$ et Co 2$p_{3/2}$. La surface mesurée pour chaque niveau de cœur a été corrigée par un coefficient de normalisation N qui est calculé comme suit :

$$N = \lambda \times \sigma \times ATF \tag{IV.1}$$

où ATF correspond à la fonction de transmission de l'analyseur, $\sigma$ est la section efficace de photoionisation et $\lambda$ (Å) le libre parcours moyen inélastique du photoélectron. Ce dernier est déterminé en utilisant la relation qui existe entre l'énergie cinétique $E_{kin}$ (eV) et $\lambda$ :

$$\lambda = \frac{538d}{E_{kin}^2} + 0.13\sqrt{d^3 E_{kin}} \tag{IV.2}$$

expression dans laquelle la distance interréticulaire $d$ du matériau est exprimée en Å et l'énergie cinétique du photoélectron incident $E_{kin}$ en eV [42].

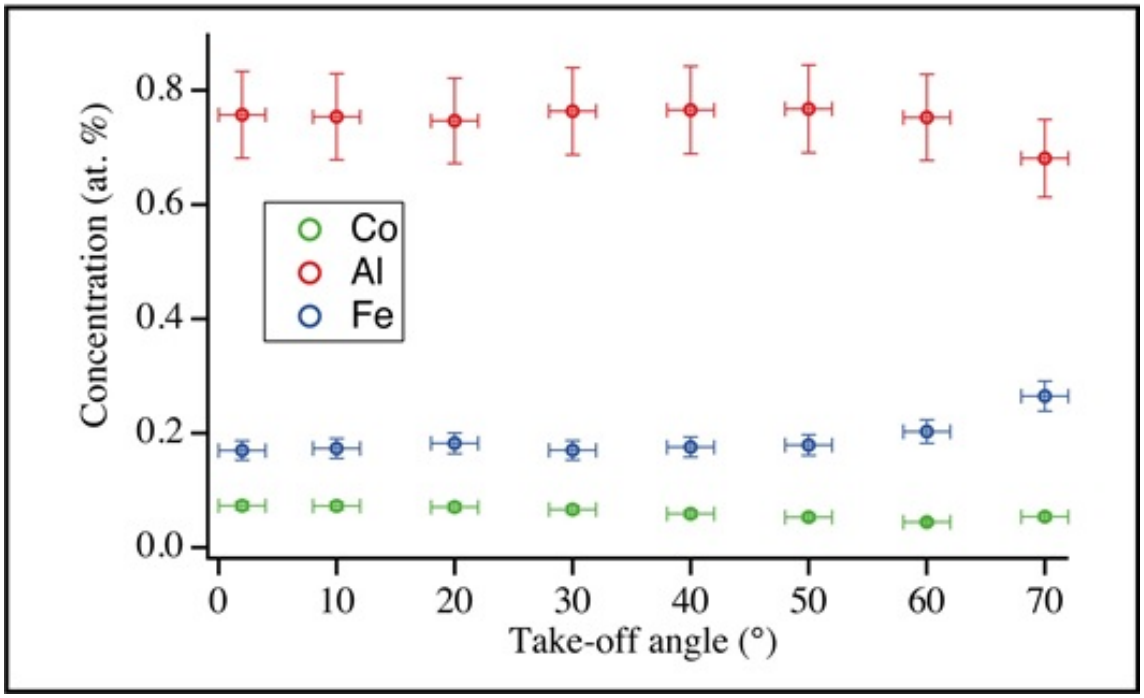



FIGURE *IV.6:* Variation de la composition élémentaire à la surface $Al_9Co_2(001)$ en fonction de l'angle d'émission des photoélectrons, pour 2 MLE de Fe déposées à 593 K.

La Figure IV.6 donne l'évolution de l'intensité des concentrations pour les niveaux de cœur Al $2p$, Fe $2p_{3/2}$ et Co $2p_{3/2}$ en fonction de l'angle d'émission des photoélectrons.
Pour 2 MLE, les mesures AR-XPS reportées dans la Figure IV.6 indiquent une composition élémentaire constante tandis que varie la profondeur d'analyse. Sur la base de ces résultats, la ségrégation de surface dans la région proche de la surface peut ne pas être prise en compte dans ce régime d'exposition. La stœchiométrie dérivée uniquement des niveaux de cœur de Al et Fe ne correspond pas à la composition $Al_8Fe_5$, ce qui est imputable à une contribution résiduelle du substrat $Al_9Co_2$.

Remarquons que les signaux du substrat (Al $2p$ et Co $2p_{3/2}$) diminuent continuellement avec l'augmentation de l'exposition au Fe (voir Figure IV.7). Cependant, le taux de diminution du signal Al $2p$ est beaucoup plus faible que celui du signal Co $2p_{3/2}$. Le signal Co $2p_{3/2}$ devient très faible au-dessus de 4 MLE (voir Figure IV.7) avec le rapport Al sur Co croissant avec l'augmentation des dépôts de Fe. Ces résultats suggèrent la formation de phases Al-Fe dans la région proche de la surface lorsque l'échantillon est maintenu à 593 K.

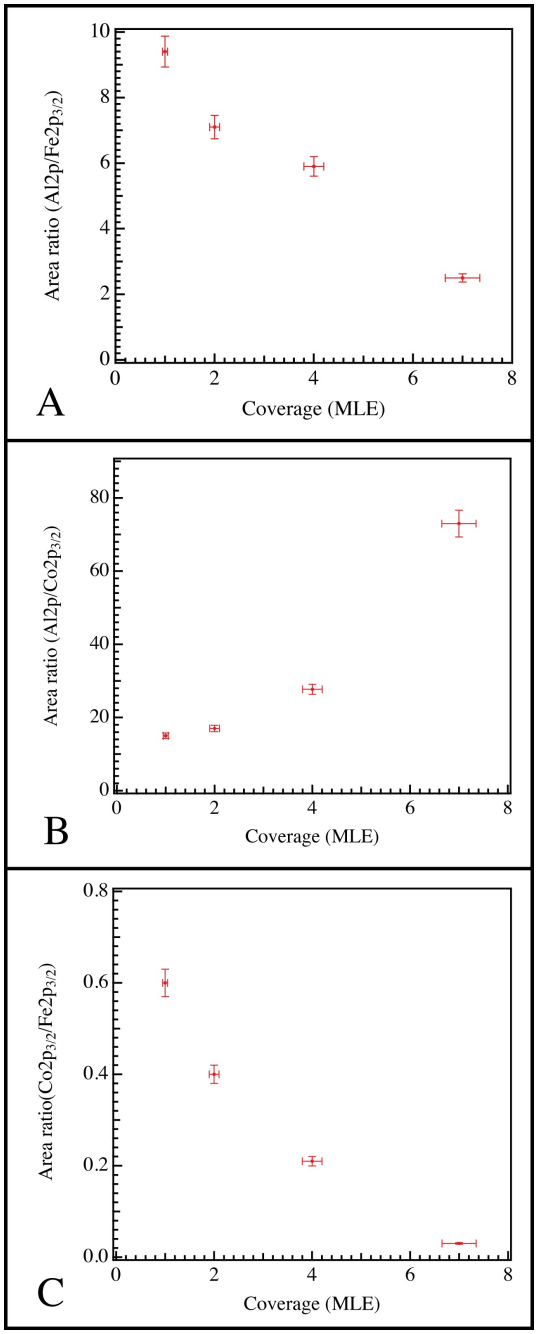



FIGURE *IV.7:* A partir des mesures effectuées en XPS, les ratios des aires des niveaux de cœur pour (A) Al 2 $p$/ Fe 2 $p_{3/2}$ , (B) Al 2 $p$/Co 2 $p_{3/2}$, (C) Co 2 $p_{3/2}$ /Fe 2 $p_{3/2}$ ont été déterminés en fonction de la couverture en fer (en MLE).

### II.2.2. Calculs *ab initio* à propos de l'interface $Al_8Fe_5$ /$Al_9Co_2$(001)

Notre objectif est de déterminer la structure et la composition chimique du plan de surface $Al_8Fe_5$ lorsqu'on dose 2 MLE de fer sur le substrat $Al_9Co_2$(001) à 593 K. A cette fin, six modèles simulés ont été construits par troncature du volume de $Al_8Fe_5$ perpendiculairement à la direction [001], sans reconstruction et faisant intervenir des plans complets ou incomplets d'atomes. Des images STM simulées issues de calculs *ab initio* permettent de confronter les différentes terminaisons possibles de surface avec les images STM expérimentales et de discriminer le

meilleur accord possible. Les calculs des énergies de surface correspondantes ont été réalisés et représentés graphiquement en fonction du potentiel chimique de Al afin d'identifier les plans les plus favorables en surface (Voir Figure IV.11).

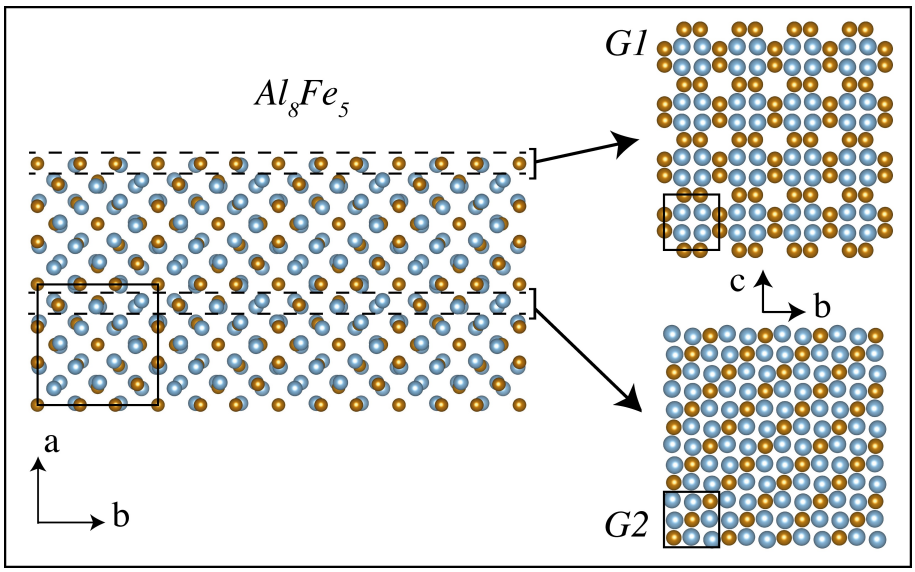



FIGURE *IV.8:* (A gauche) Représentation de la structure du volume de $Al_8Fe_5$ vue selon la direction [001]. (A droite) Deux types de plans (100) peuvent être distingués, désignés par $G_1$ et $G_2$. Les autres plans intermédiaires sont liés aux plans $G_1$ et $G_2$ par des opérations de symétrie. Les atomes Al et Fe sont représentés par des sphères brillantes bleues et marron respectivement.

La structure de volume de $Al_8Fe_5$ le long de la direction [100] présente deux plans principaux possibles, G*1* et G2, délimités en pointillés sur la Figure IV.8. Le plan G*1* révèle des motifs carrés constitués d'atomes Al, il est identifié en tant que modèle 2 dans la Figure IV.9 tandis que le plan G2 met en évidence des lignes droites parallèles d'atomes Fe plus denses ; il est identifié au modèle 6 (Voir Figure IV.10). Les autres plans possibles sont reliés à G*1* et G2 par des opérations de symétrie.

D'autres modèles intermédiaires de surface peuvent également être obtenus par prélèvement sélectif d'atomes ou de groupes d'atomes de hauteur comparable le long de la direction [100].

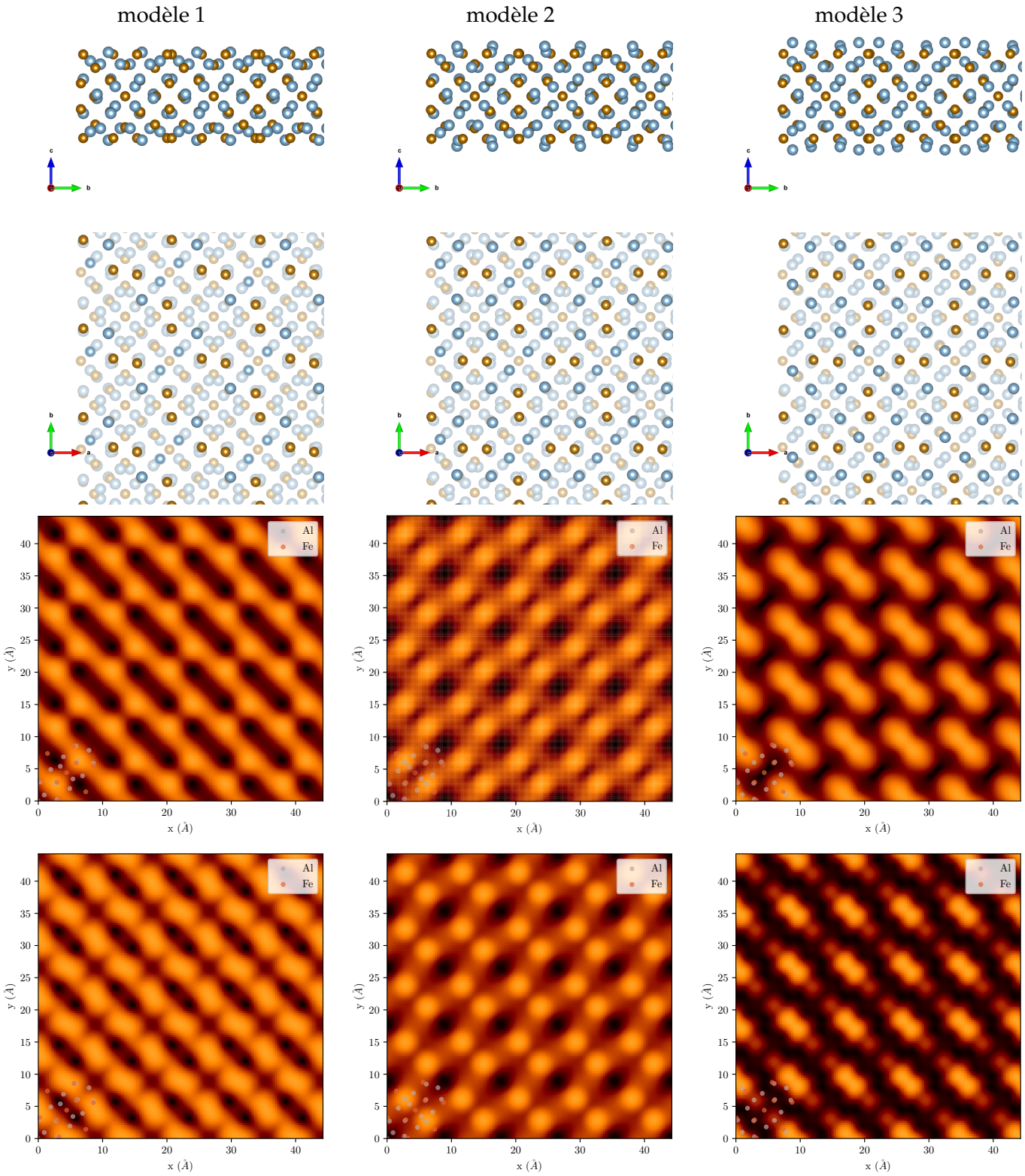



FIGURE *IV.9:* Terminaisons des modèles cristallins 1, 2 et 3 de $Al_8Fe_5$ (atomes Al en bleu, atomes Fe en marron) en vues latérale et de dessus (en haut et en bas de la partie supérieure de la figure, respectivement) et images STM simulées correspondantes pour des tensions tunnel de +1 V et -1 V dans l'approximation de Tersoff-Hamann (en haut et en bas de la partie inférieure de la figure, respectivement). De plus, le modèle structural apparaît en superposition sur chaque image STM simulée dans son angle inférieur à gauche.

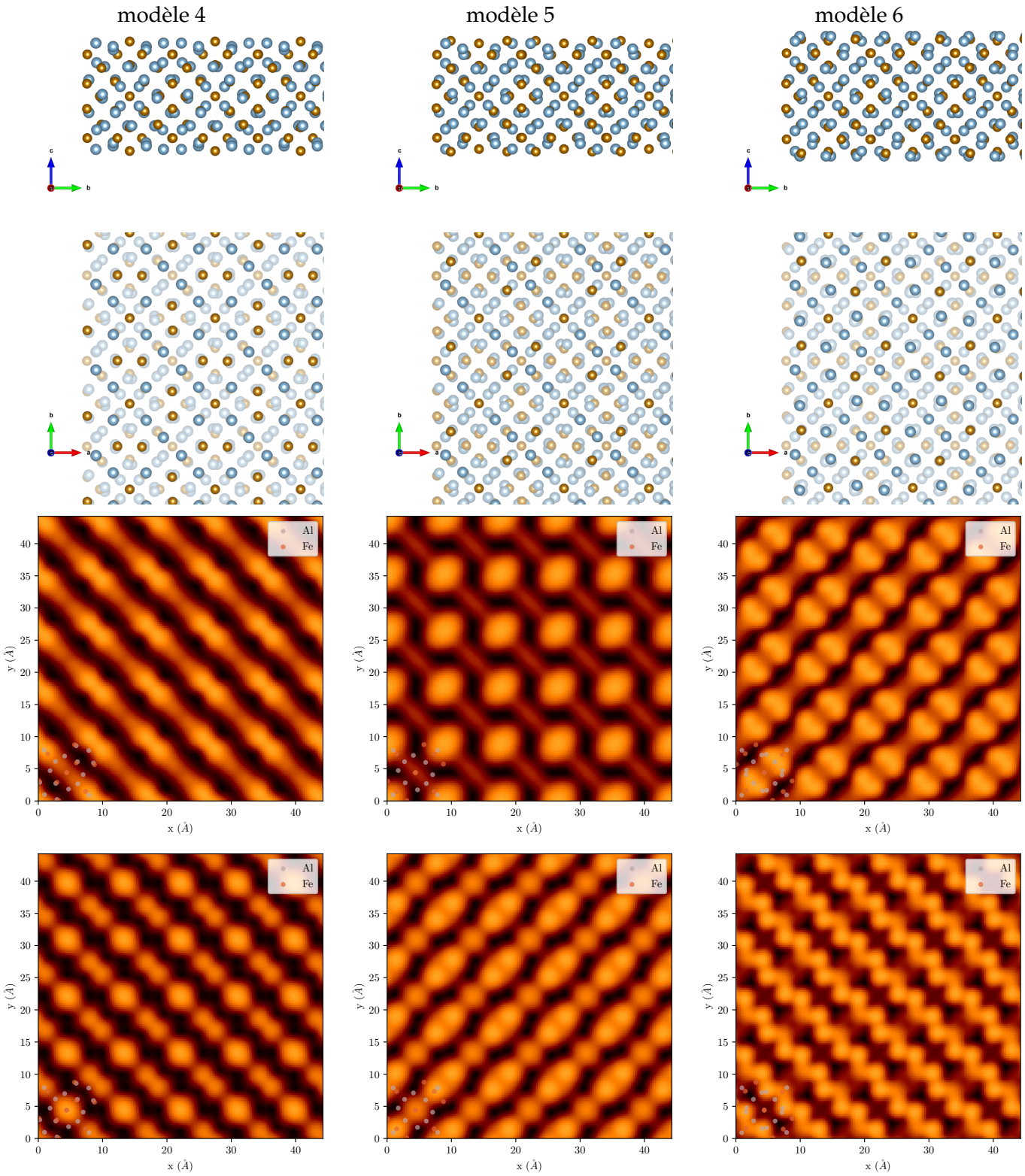



FIGURE *IV.10:* Terminaisons des modèles cristallins 4, 5 et 6 de $Al_8Fe_5$ (atomes Al en bleu, atomes Fe en marron) en vues latérale et de dessus (en haut et en bas de la partie supérieure de la figure, respectivement) et images STM simulées correspondantes pour des tensions tunnel de +1 V et -1 V dans l'approximation de Tersoff-Hamann (en haut et en bas de la partie inférieure de la figure, respectivement). De plus, le modèle structural apparaît en superposition sur chaque image STM simulée dans son angle inférieur à gauche.

Si l'on compare les énergies de surface de ces six modèles différents numérotés de 1 à 6, un modèle est nettement plus favorable : il apparaît que c'est le modèle 6 également plus dense que le modèle 2 (Voir Figure IV.11). Si aucune ségrégation chimique ou reconstruction de surface ne se produisent, il est prévisible que la préparation du monocristal $Al_8Fe_5$ (100) conduirait à une troncature du volume au niveau du plan G2, ce dernier correspondant à la configuration la plus favorable car la plus stable et la plus dense parmi celles qui ont été envisagées. Il convient d'observer ce modèle 6 soit au niveau de l'interface substrat-film mince, soit en surface du film mince.

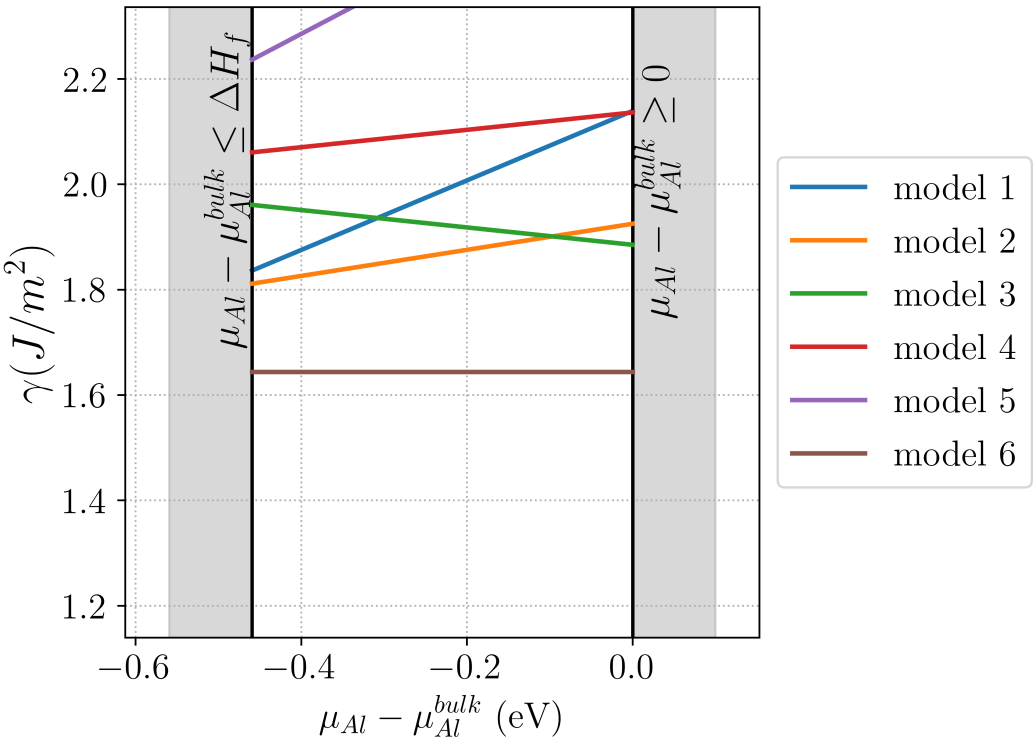



FIGURE *IV.11:* Energies de surface comparées des modèles simulés de $Al_8Fe_5$ en fonction du potentiel chimique de Al.

Poursuivant ces calculs d'énergies de surfaces, des images STM expérimentales et simulées de nombreux modèles ont été comparées afin d'associer au mieux les contrastes d'images à la structure de la surface. Pour les simulations, les calculs ont été effectués à l'aide du modèle de Tersoff-Hamann, qui assimile le courant tunnel à la densité locale d'états (LDOS) intégrée entre $E_F$ and $E_F + V$, où V est la tension appliquée entre l'échantillon et la pointe sphérique. La polarité V a été choisie pour correspondre aux conditions expérimentales (V $=\pm 1V$). Les images ont été produites en utilisant un courant constant choisi comme la densité de courant moyenne prise à 3 Å au-dessus de la surface. Les effets de relaxation de surface ont également été pris en compte.

Les images simulées pour les six modèles présentés (Voir Figures IV.9 et IV.10) ne montrent pas vraiment de similitudes avec les images expérimentales. Nous nous attendons alors à ce que l'épaisseur de l'adsorbat et sa position au-dessus du substrat $Al_9Co_2$(001) aient un fort impact

sur le contraste des images STM. De plus, la rugosité du substrat et la possible diffusion du fer sous les couches supérieures conduira probablement à un système s'écartant d'un modèle de volume tronqué idéal.

N'ayant pas pu établir d'accord avec le modèle tronqué et du fait de ces considérations, nous testons plusieurs autres modèles d'interface. Les images STM simulées correspondantes ont été calculées en prenant en compte des relaxations structurales de façon à obtenir des informations sur la structure de surface. Comme il était prévisible, des modèles associés au dépôt d'une unique couche *G1* ou *G2* sur le plan stable $Al_9Co_2(001)$ de type F, résultent des images simulées différentes de celles qui ont été obtenues expérimentalement à l'exception de plusieurs configurations de la Figure IV.13.

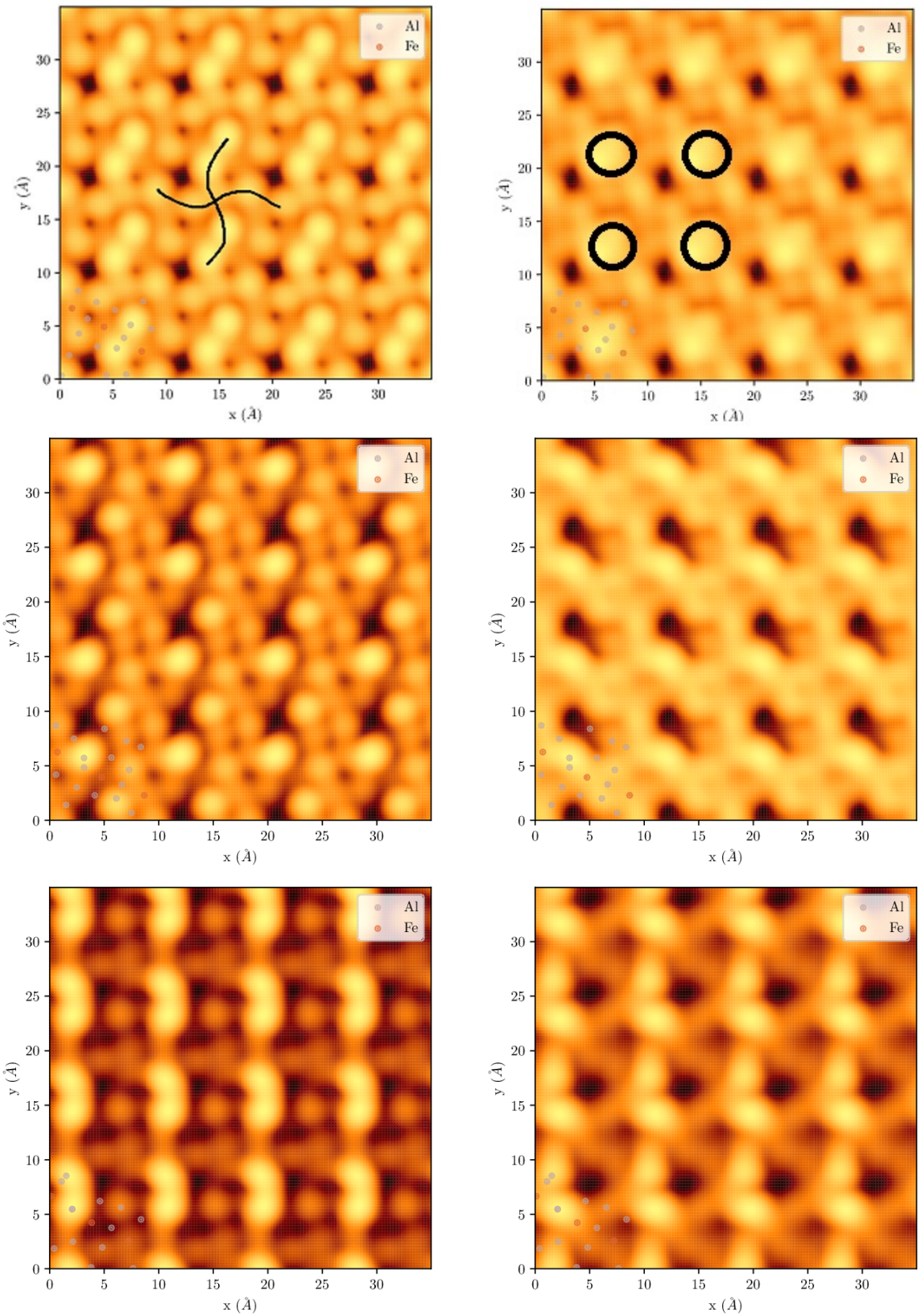



FIGURE *IV.12:* Images STM simulées pour trois modèles de dépôt simple G2/$Al_9Co_2$(001) pour des polarités +1 V and -1 V (à gauche et à droite respectivement). Le symbole en forme de 2 S croisés observé expérimentalement (Voir Figure IV.3 (C)) est aussi présent dans l'image simulée située en haut et à gauche. De plus, le modèle structural apparaît en superposition sur chaque image STM simulée dans son angle inférieur à gauche.

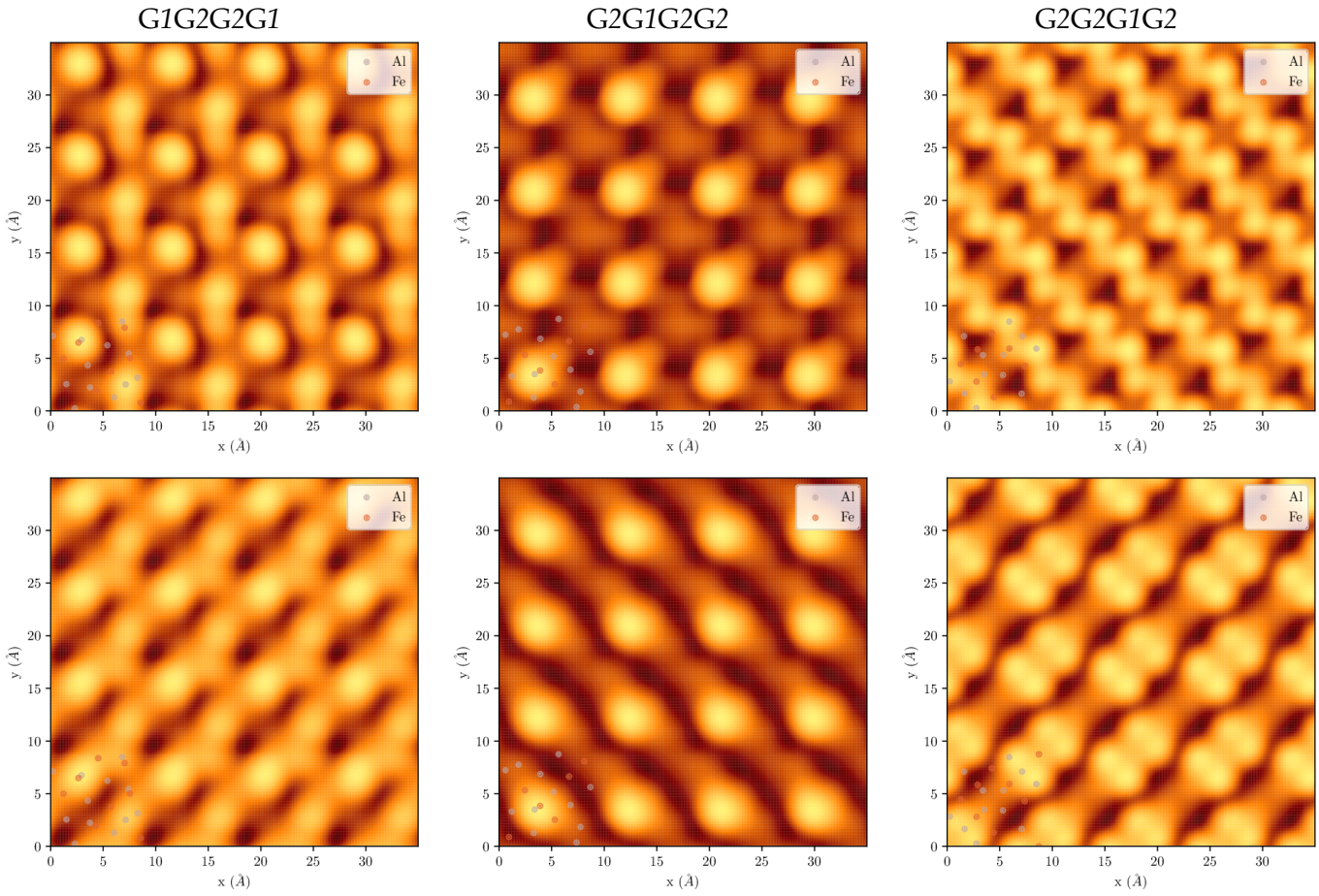



FIGURE *IV.13:* Images STM simulées pour les modèles testés avec quatre couches de types *G1* et *G2* déposées pour des tensions tunnel de +1 V et -1 V (en haut et en bas respectivement). De plus, le modèle structural apparaît en superposition sur chaque image STM simulée dans son angle inférieur à gauche.

Ainsi, une épaisseur du film $Al_8Fe_5$ variant entre une et quatre plans soit de type *G1* soit de type G2 a été considérée puis modélisée.
Différentes séquences d'empilement correspondant à des films plus épais en $Al_8Fe_5$ ont été testées. En particulier, une similitude entre la surface du volume $Al_8Fe_5$ et les interfaces créées (Voir Figure IV.13) est obtenue pour une séquence d'empilement *G2G2G1*G2 avec le modèle 6, confirmant la forte influence de l'épaisseur du film sur les images STM.
Remarquons que la position des plans $Al_8Fe_5$ relative à la terminaison de surface $Al_9Co_2(001)$ n'est pas anodine. Comme le montre la Figure IV.12, le positionnement latéral des plans de type G2 peut modifier considérablement l'apparence des images STM simulées.
D'une part, les résultats (Voir Figures IV.12 et IV.13) montrent que la simulation STM dépend fortement du modèle de surface associé à une grande variabilité due au nombre de configurations possibles compte tenu des différentes séquences d'empilement et des translations possibles. D'autre part, pour un même film de surface $Al_8Fe_5$, de nombreuses dispositions sont concevables puis de nombreux modèles envisageables. Il n'est possible de tester qu'un nombre

limité de modèles.
En conséquence, il est difficile de proposer un modèle interfacial précis et de choisir un modèle simulé comme étant le meilleur. Pour autant, certains modèles simulés donnent des images STM qui peuvent être examinées de plus près car elles présentent des similitudes avec les images STM expérimentales. Les résultats montrent également que les principales différences observées pour les polarités -1 V et +1 V font que Fe apparaît souvent plus sombre pour une polarité négative, comme le montre la Figure IV.13).

Pourtant, parmi les différents motifs qui correspondent à un accord correct, la plupart résultent d'un type d'interface $Al_8Fe_5$-G*2*/$Al_9Co_2$(001)-F (voir les modèles dans les Figures IV.12 et IV.3(C)). Cette interface reste plus stable après relaxation que celle que produirait le plan G*1* dont les atomes bougent beaucoup plus et laissent apparaître des motifs vraiment différents des images expérimentales. Ce phénomène est dû à la plus faible densité du plan G*1* comparée à celle du plan G*2*, ce qui se traduit dans le premier cas par des forces de liaison plus faibles entre les atomes entraînant une plus grande influence du substrat. Cependant, une configuration avec G*1* en plan interfacial ne peut pas être écartée à ce stade, au vu de l'espace des configurations qui reste à explorer.

Pour conclure, nous dirons, d'une part, que l'interface avec le plan G*1* ne peut pas être totalement écartée à ce stade, du fait du grand éventail de modèles restants non testés. D'autre part, tenant compte du mécanisme de croissance, des interfaces alternatives du type $Al_8Fe_5$-G2/$Al_9Co_2$(001)-P doivent être étudiées plus en profondeur, ce qui dépasse le cadre de cette étude.
Nous pouvons cependant affirmer que les calculs pointent clairement vers la formation d'un film relativement mince où la relaxation structurelle interfaciale et le positionnement latéral de l'adsorbat ont un impact important sur les contrastes des images STM obtenues.

### II.2.3. Dépôt de fer à 873 K sur le substrat $Al_9Co_2$(001)

Pour $T_{sub}$ = 873 K, l'adsorption de 2 MLE de Fe conduit à la formation de structures et de phases de surface différentes de ce qui a été observé dans l'étude précédente à plus basse température, comme en témoignent les clichés de LEED. Le cliché de diffraction présenté sur la Figure IV.14 (A) peut être décrit par cinq réseaux réciproques. Premièrement, deux mailles élémentaires rectangulaires qui sont tournées l'une par rapport à l'autre de 90°. Comme elles sont miroir-symétriques par rapport à l'axe a (et b), il en résulte 4 domaines. Les angles entre ces 4 domaines et l'axe a du substrat sont égaux à 18.5$\pm$1.0° pour les réseaux nommés 1 et 3 et à 71.5$\pm$1.0° pour les réseaux nommés 2 et 4. Pour chaque domaine, les paramètres de réseau mesurés à partir des spots de diffraction faibles et forts sont égaux à a = 8.1$\pm$0.2 Å et b = 12.2$\pm$0.3 Å. Les taches nettes de diffraction restantes, bien résolues sur une plus grande échelle d'énergie, sont supposées liées à la surface $Al_9Co_2$(001).

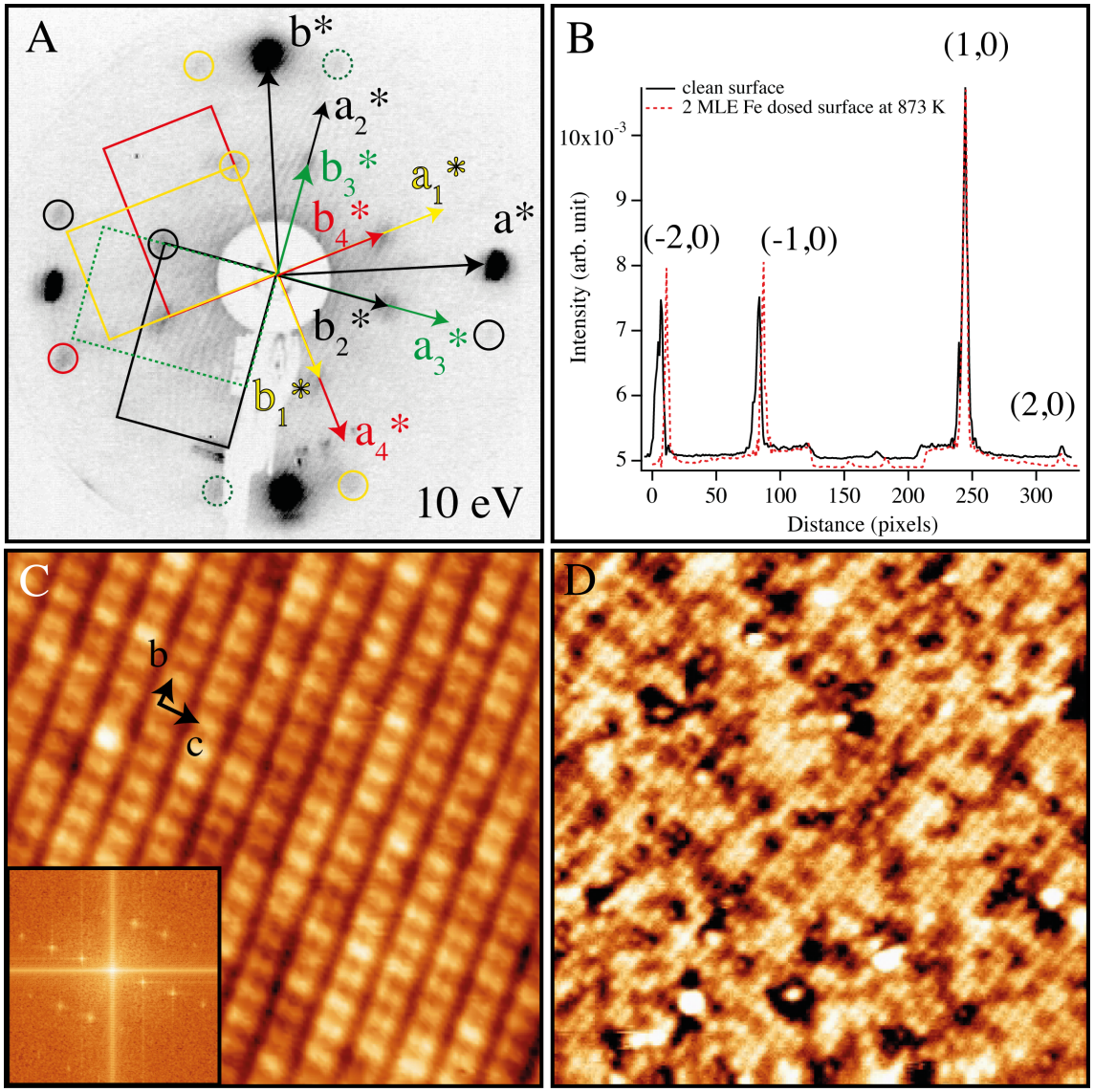



FIGURE *IV.14:* (A) Cliché de LEED obtenu après dosage de 2 MLE de Fe sur la surface $Al_9Co_2(001)$ chauffée à 873 K. Les spots de diffraction ont été encerclés dans la couleur du domaine auxquels ils appartiennent. (B) Tracé des profils à travers les spots LEED pour les motifs enregistrés à 53 eV sur $Al_9Co_2(001)$ nue (en noir) et après une exposition de 2 MLE Fe avec $Al_9Co_2(001)$ maintenu à 873 K (en rouge). Le profil a été décalé et aligné sur le point (1,0) pour délimiter l'expansion du réseau après dépôt de Fe à haute température. (C) Image STM Conditions tunnel : $V_t$ = -1.2 V ; $I_t$ = 0.1 nA.) haute résolution (15 nm×15 nm) de la surface $Al_{13}Fe_4(100)$. Encart : FFT calculée sur une image STM plus grande (735 $nm^2$). (D) Image STM haute résolution (25 nm×25 nm) de la phase $Al_9(Fe,Co)_2$.

Cependant, une comparaison rigoureuse de ce cliché de diffraction avec celui de la surface propre $Al_9Co_2(001)$ fait clairement apparaitre une petite augmentation des paramètres de maille élémentaire a et b d'environ 0.1 Å après une exposition au Fe à haute température (voir Figure IV.14 (B)). Il est probable que ces petits écarts des paramètres de maille élémentaire par rapport à la surface propre proviennent de l'insertion de Fe dans la surface $Al_9Co_2(001)$.
En accord avec l'analyse en LEED, les résultats en STM révèlent la croissance d'une nouvelle

phase avec des paramètres de maille élémentaire mesurés à partir des calculs de FFT égaux à a = 8.0±0.3 Å et b = 12.4±0.5 Å. Au sein du système Al-Fe, ces paramètres de réseau concordent avec ceux de la maille élémentaire rectangulaire d'une surface $Al_{13}Fe_4$(100) (b = 8.078 Å et c = 12.471 Å [43]. Comme on le voit sur la Figure IV.14 (C), la structure peut être décrite par des éléments brillants décorant les sommets d'une maille rectangulaire. Les images de STM sont dépendantes de la polarité avec la maille rectangulaire remplacée par des lignes bien séparées se propageant le long de la direction [010] de $Al_{13}Fe_4$ à polarisation positive (non représentée ici). Mis à part les domaines de cette phase intermétallique complexe, d'autres régions correspondent à l'exposition au Fe de la surface $Al_9Co_2$(001) à haute température. Les images STM de la surface non-reconstruite présentent un contraste hétérogène dans la Figure IV.14 (D), qui n'est pas observé sur la surface $Al_9Co_2$(001) propre (voir la Figure 4 en référence [21]). La rugosité (racine carrée moyenne) sur les images est inférieure à 0.15 Å aux deux polarisations positive et négative. Ces résultats indiquent que les atomes de Fe sont probablement présents dans les plans de surface, sans doute en remplacement de certains atomes de Co. Autrement dit, la structure de surface observée en STM serait cohérente avec une phase $Al_9(Fe,Co)_2$. Une telle substitution aléatoire du Fe sur les sites Co aurait un léger impact sur les paramètres de la maille élémentaire de surface, petit effet observé sur le cliché LEED (voir Figure IV.14 (D)).

## III. Discussion et conclusion

Nous avons étudié l'adsorption de Fe sur la surface (001) de l'alliage métallique complexe $Al_9Co_2$. Selon le taux d'exposition au Fe et la température du substrat, plusieurs structures de surface et phases ont été identifiées et caractérisées grâce à des approches à la fois expérimentales et numériques. Dans le cas du dépôt à température ambiante, les adatomes sont piégés là où ils touchent la surface, conduisant à un film mince désordonné. A 593 K, nous avons vu lors des résultats présentés au paragraphe II.2.1. que la diffusion du fer est activée thermiquement et que la croissance de la phase de haute température $Al_8Fe_5$ se produit sous forme d'îlots isolés pour de faibles couvertures. Stable en tant qu'alliage de surface, cette phase de type "$\gamma$-laiton" présente trois domaines rotationnels comme le montre la Figure IV.3. Pour que le domaine apparent $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})$R45° soit vraiment commensuré au substrat $Al_9Co_2$(001), la structure d'alliage doit présenter les paramètres de réseau suivants : a = b = 8.84 Å avec $\alpha$ = 90.7°. Du fait que la maille élémentaire $Al_9Co_2$(001) n'est pas carrée, cela implique une déformation de compression de 1.4% sur les constantes de réseau $Al_8Fe_5$ avec une légère distorsion du réseau carré (0.7°). Concernant les autres domaines et au sein de notre limite de détection dans le LEED, plusieurs spots de diffraction apparaissent en coïncidence avec ceux de $Al_9Co_2$(001). Si aucune distorsion de réseau ne se produit, cela se traduit dans l'espace réel par une coïncidence sur plusieurs sites de réseau (voir Figure IV.15(A)). Par exemple, cela peut être obtenu pour une contraction du réseau $Al_8Fe_5$ de 1.9% (a = b = 8.80 Å) et une rotation de - 7.93° par rapport à la direction $Al_9Co_2$ [100] (une coïncidence obtenue au point $C_1$). Alors, la direction [210] du

domaine 2 serait parallèle à la direction du substrat [310]. Le désaccord de réseau dans l'autre direction serait inférieur à 1.0%. Alternativement, une coïncidence au point $C_2$ sur la Figure IV.15 (A) permettant de garder une structure carrée, nécessiterait une constante de réseau de a = b = 8.88 Å avec un désaccord de maille de 0.9% au point $C_1$. Une description comparable s'applique au domaine 3 avec une rotation de +7.93° par rapport à la direction $Al_9Co_2$[100].

Alors que le scénario ci-dessus est conforme aux analyses expérimentales STM et LEED, d'autres configurations, y compris les petites distorsions du réseau avec une différence pour les deux réseaux décrits précédemment (8.84 Å) peuvent apparaître. D'autres techniques seraient nécessaires pour éventuellement le déterminer. Sans parler des configurations, la tendance générale pointe vers une surcouche $Al_8Fe_5$ légèrement contrainte pour s'adapter à la contrainte imposée par le substrat $Al_9Co_2$(001). Les interférences des différents espacements de réseau des domaines 2 ou 3 et du substrat avec une rotation spécifique engendre un motif moiré (de désorientation) qui peut être distingué dans les images STM illustrées par la Figure IV.15 (B). Le moiré, manifesté par des contrastes plus brillants dans l'image STM, est mis en évidence par des cercles en pointillés (Voir Figure IV.15 (B)).

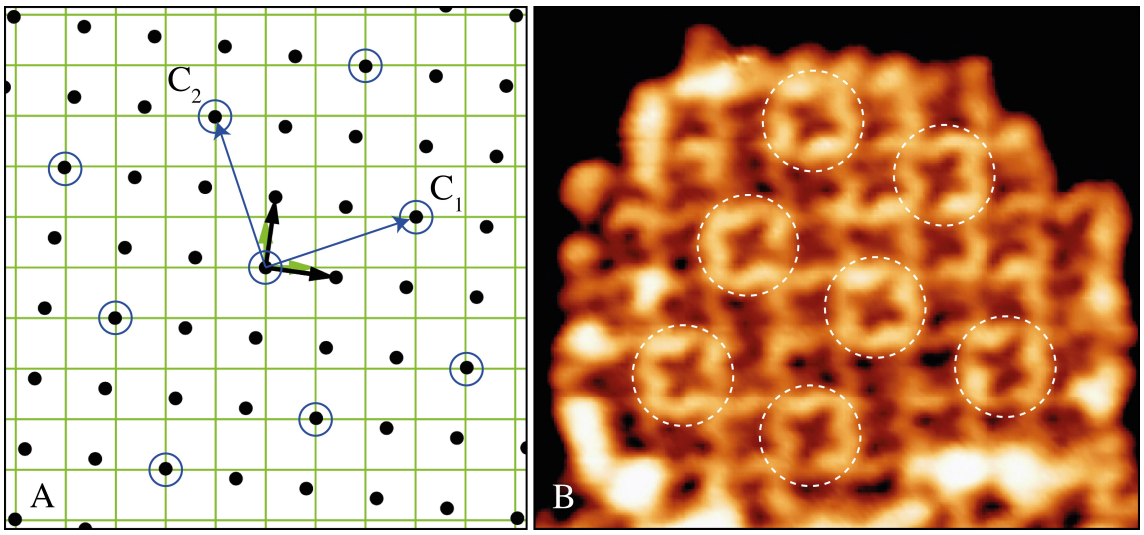



FIGURE *IV.15:* (A) Représentation schématique des coïncidences de sites de réseau entre $Al_8Fe_5$(100) (points en noir) et le substrat $Al_9Co_2$(001) (réseau en vert). $Al_8Fe_5$(100) est orienté comme en D2. (B) Image STM haute résolution (8.1 nm×7.1 nm) présentant le moiré (cercles en pointillés) observé en D3.

Avec une taille mesurée à 19.7±0.5 Å, ce motif moiré provient de la coïncidence de réseau mise en évidence sur la Figure IV.15 (A). De la matrice (3,1 | -1,3) reliant la superstructure et le substrat, la maille élémentaire de moiré est définie par $a_m$ = 19.68 Å, $b_m$ = 19.86 Å et $\alpha$ = 89.6°, c'est-à-dire qu'elle peut être considérée comme une structure quasi $(\sqrt{10} \times \sqrt{10})$R18.6°. Un moiré identique avec R-18.6° est présent sur l'autre domaine. Bien que cette coïncidence sur les sites du réseau rendrait compte des orientations des domaines observées dans le cliché de

LEED, elle ne parvient pas à expliquer l'alternance des domaines 2 et 3 à travers les terrasses consécutives de $Al_9Co_2$(001) et la forme en S inversé au sein de la maille élémentaire dans les domaines.

Pour cela, rappelons-nous tout d'abord la structure de la surface $Al_9Co_2$(001) que nous avons vue dans la section II.1. de ce chapitre. Une conséquence directe de l'existence de l'axe $2_1$ en hélice présent entre F et F ' se manifeste lors de la comparaison des motifs locaux des domaines $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ sur les terrasses où toute forme est inversée ou pivotée d'une terrasse à l'autre. Ces opérations de symétrie entraînent en effet deux orientations différentes des motifs Al sur des terrasses consécutives de la surface $Al_9Co_2$(001) (domaine 2 ou domaine 3) (voir Figure IV.2).

Pour comprendre la non-coexistence des domaines 2 et 3 sur la même terrasse, un plan de volume $Al_8Fe_5$(100) sera superposé à une couche de type F. Le long de la direction [100], deux plans de volume différents ($G_1$ et $G_2$) peuvent être géométriquement identifiés dans la phase dite "$\gamma$-laiton" (voir Figure IV.2). Ici, nous ne considérerons que le plan de type $G_1$ mais la même interprétation est valable avec le plan de type $G_2$. Lorsqu'il est superposé à un plan F, le plan $G_1$ peut être tourné de + 7.93° ou - 7.93° par rapport à la direction $Al_9Co_2$ [100].

Dans les deux cas et comme il est déduit de l'analyse ci-dessus, une coïncidence de site de réseau est présente dans le modèle pour les deux orientations. Cependant, la décoration du plan F est telle qu'à +7.93° (et pas à -7.93°), des coïncidences supplémentaires de sites de réseaux proches peuvent être mises en évidence comme le montre la Figure IV.16 (A-B). La combinaison des deux couches de $Al_9Co_2$(001) et $Al_8Fe_5$(100) donne des configurations atomiques locales qualitativement similaires dans chaque maille élémentaire de surface.

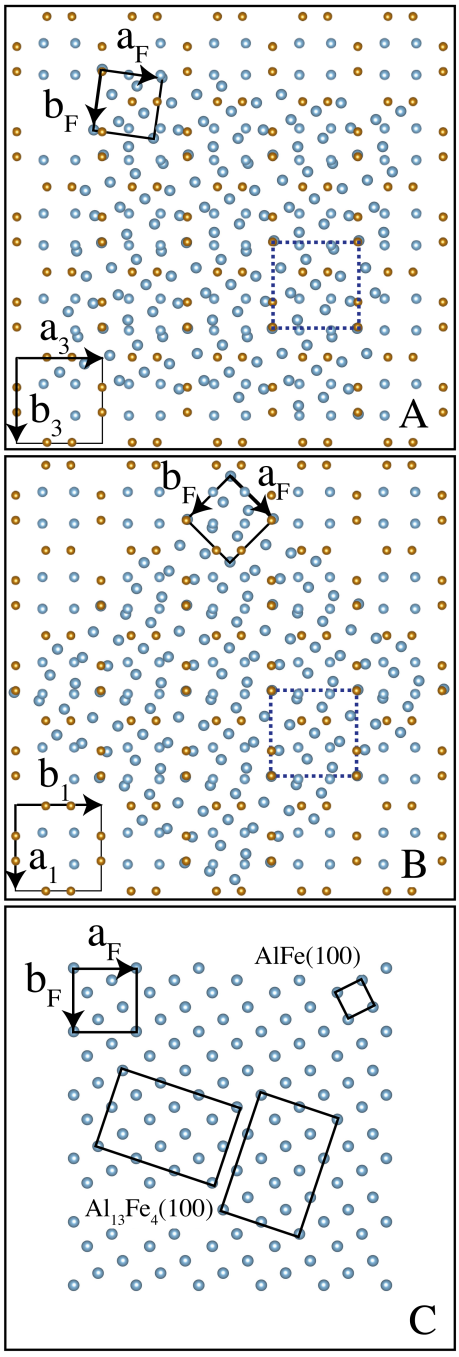



FIGURE *IV.16:* Représentation des modèles de sphères du plan $G_1$ de $Al_8Fe_5(100)$ superposé à la couche F de $Al_9Co_2(001)$ et tourné de + 7.93° (A) et 45° (B). En (C), représentation des deux domaines $Al_{13}Fe_4(100)$ et de la maille élémentaire de AlFe (structure de type B2) au-dessus de la couche F.

On ne peut pas à proprement parler de périodicité mais d'une situation très similaire si des relaxations atomiques infimes à la fois dans et hors du plan sont autorisées. Une distribution atomique comparable est présente pour le domaine $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})$R45° et pour le domaine 2 tourné de -7.93° superposés sur une couche F'. Ces similitudes d'arrangement sont repérées dans le contraste de maille élémentaire $Al_8Fe_5$ qui est identique en imagerie STM, quelles que soient les orientations du domaine. Comment un tel effet émerge-t-il à cette échelle de longueur ? En

raison de sa ressemblance avec un plan Al(100), la structure du plan F peut être considérée comme étant constituée de motifs carrés Al. Si ces motifs définissent une "nouvelle" maille élémentaire de surface plus petite, alors une quasi-coïncidence avec $Al_8Fe_5$(100) est obtenue et liée à une quasi-matrice (1,3 |-3,1). Cet accord étroit de réseau est responsable de la sélection de domaine 2 ou 3 alterné selon les terrasses consécutives.

Les nombreuses images STM obtenues à ce propos par simulations numériques grâce aux calculs *ab initio* montrent que la formation en surface de la phase $Al_8Fe_5$ est compatible avec les résultats expérimentaux. Certains modèles simulés présentent des similitudes avec les images expérimentales. Pour ces cas, la structure du film n'est pas celle du massif $Al_8Fe_5$ et subit une forte relaxation due à l'interaction avec le substrat. Il est difficile de savoir *a priori* si la structure du film devrait plutôt être du type G*1* ou du type G*2* car tous les deux seraient susceptibles de produire des modèles plutôt satisfaisants. Pourtant, l'énergie de surface inférieure correspondant à G*2* constitue un argument fort en faveur du plan G*2* comme plan d'extrême surface ou d'interface.

Une étude plus approfondie incluant un algorithme génétique pourrait constituer une méthode simple qui rechercherait directement la configuration d'énergie la plus basse et ferait la distinction entre toutes les configurations possibles. Mais une telle étude nécessiterait bien plus de configurations que ce que l'on considère ici avec une cinquantaine de modèles. Ces images STM simulées prennent en considération tous les modèles testés de 1 (Figures IV.17, IV.18) jusqu'à 4 couches de types G*1* et G*2* déposées (Figure IV.13), pour des tensions tunnel de +1 V et -1 V (bande supérieure et bande inférieure de la Figure respectivement). La séquence d'empilement G*1*G*2* signifie que deux couches G*1* (en-dessous) et G*2* (au-dessus) sont présentes dans cet ordre dans l'interface.

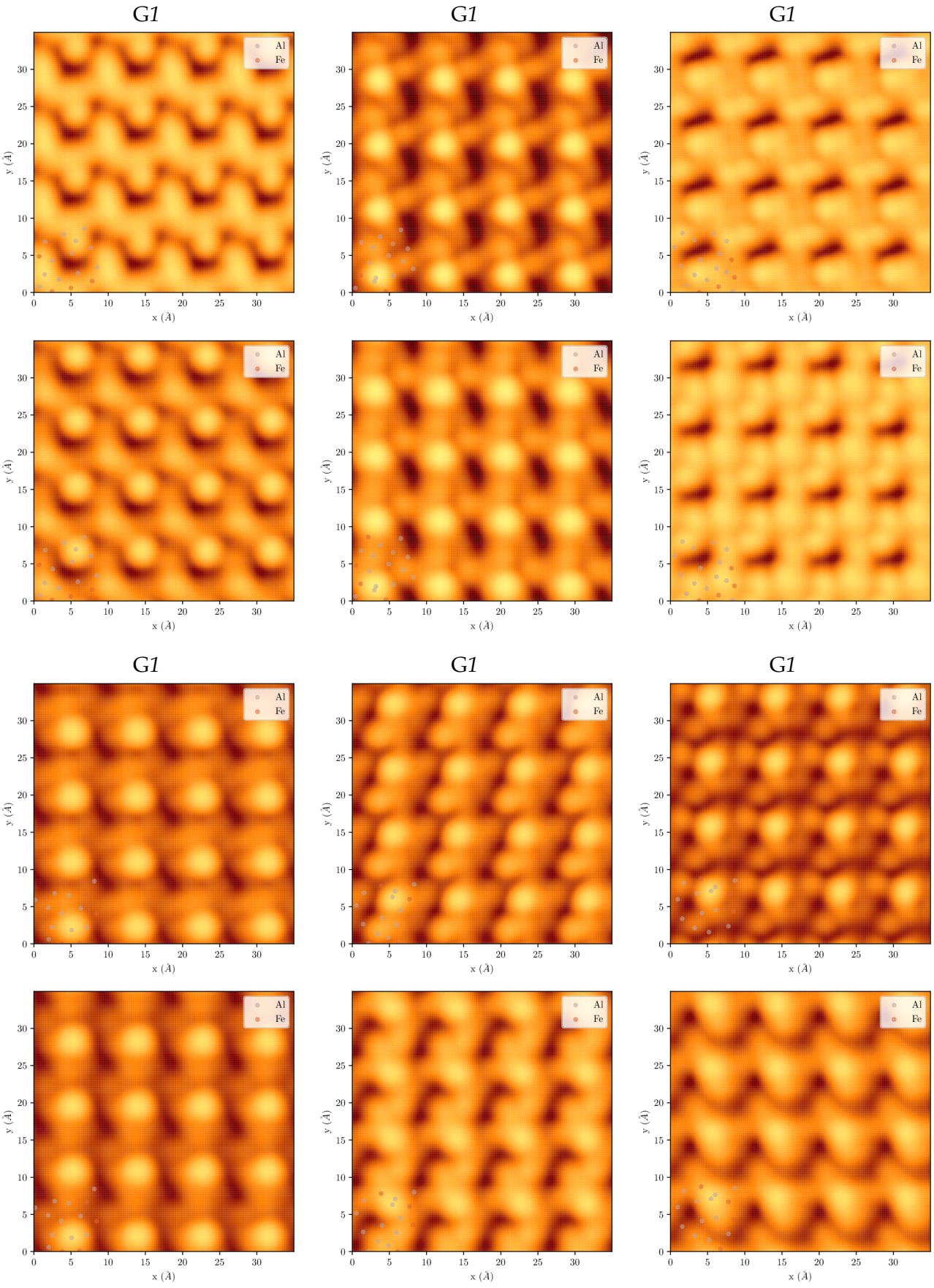



FIGURE *IV.17:* Images STM simulées pour tous les modèles testés avec une couche de type G*1* déposée, pour des tensions tunnel de +1 V et -1 V (en haut et en bas respectivement).

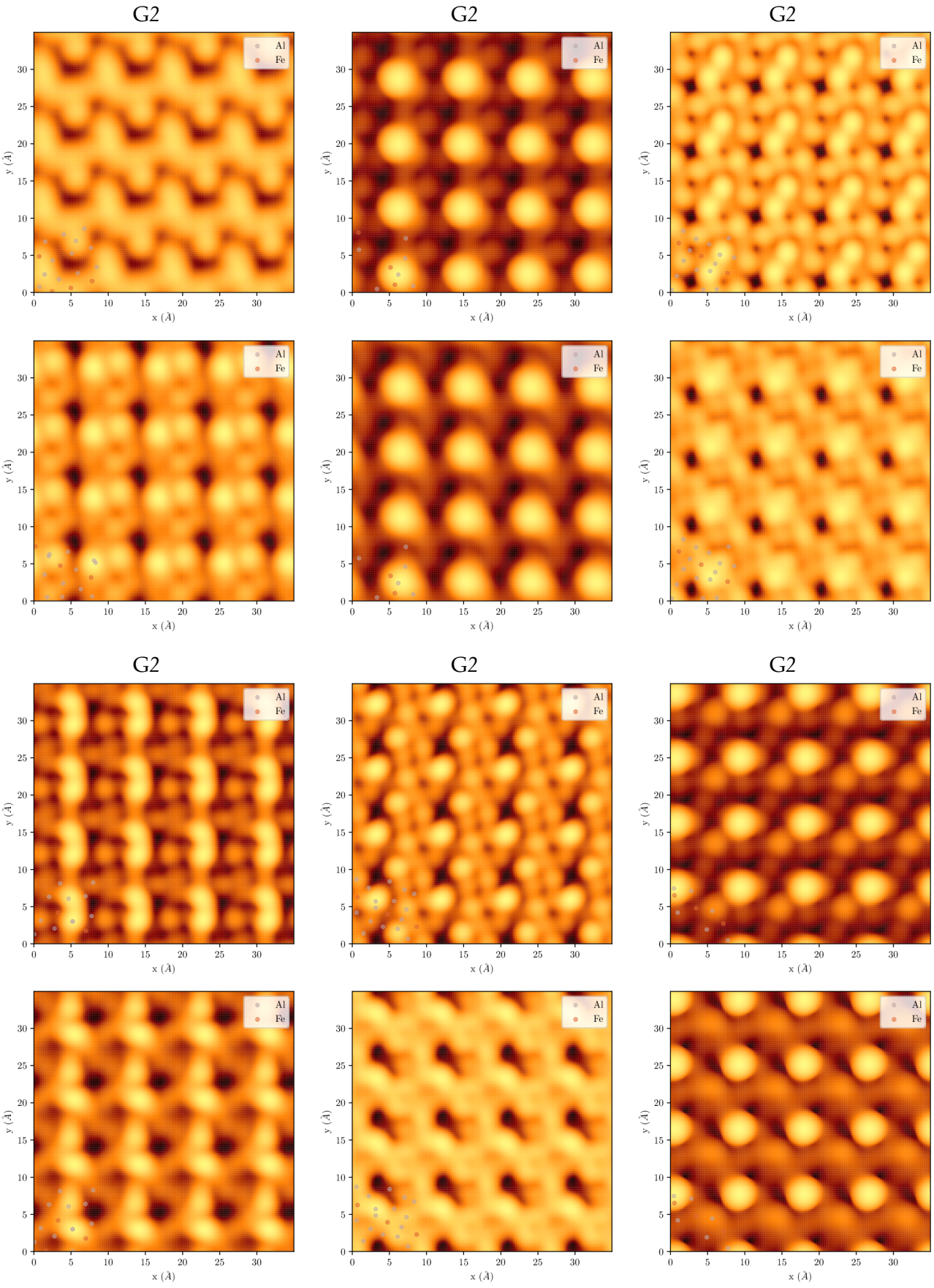



FIGURE *IV.18:* Images STM simulées pour tous les modèles testés (apparaissant en superposition, à l'angle inférieur gauche des différentes images), avec une couche de type G2 déposée, pour des tensions tunnel de +1 V et -1 V (en haut et en bas respectivement).

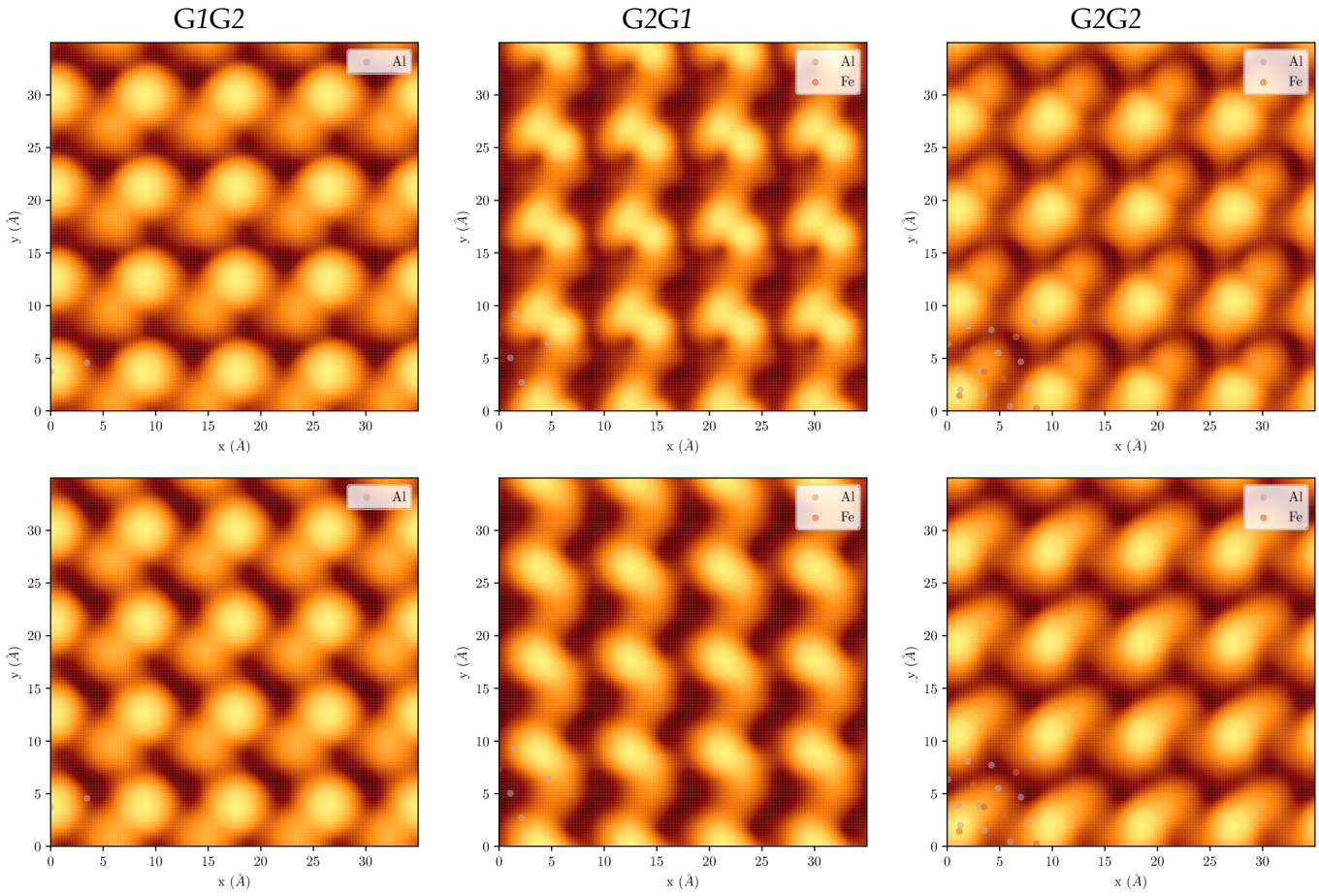



FIGURE *IV.19:* Images STM simulées pour les modèles testés avec 2 couches de types *G1* et *G2* déposées, pour des tensions tunnel de +1 V et -1 V (en haut et en bas respectivement).

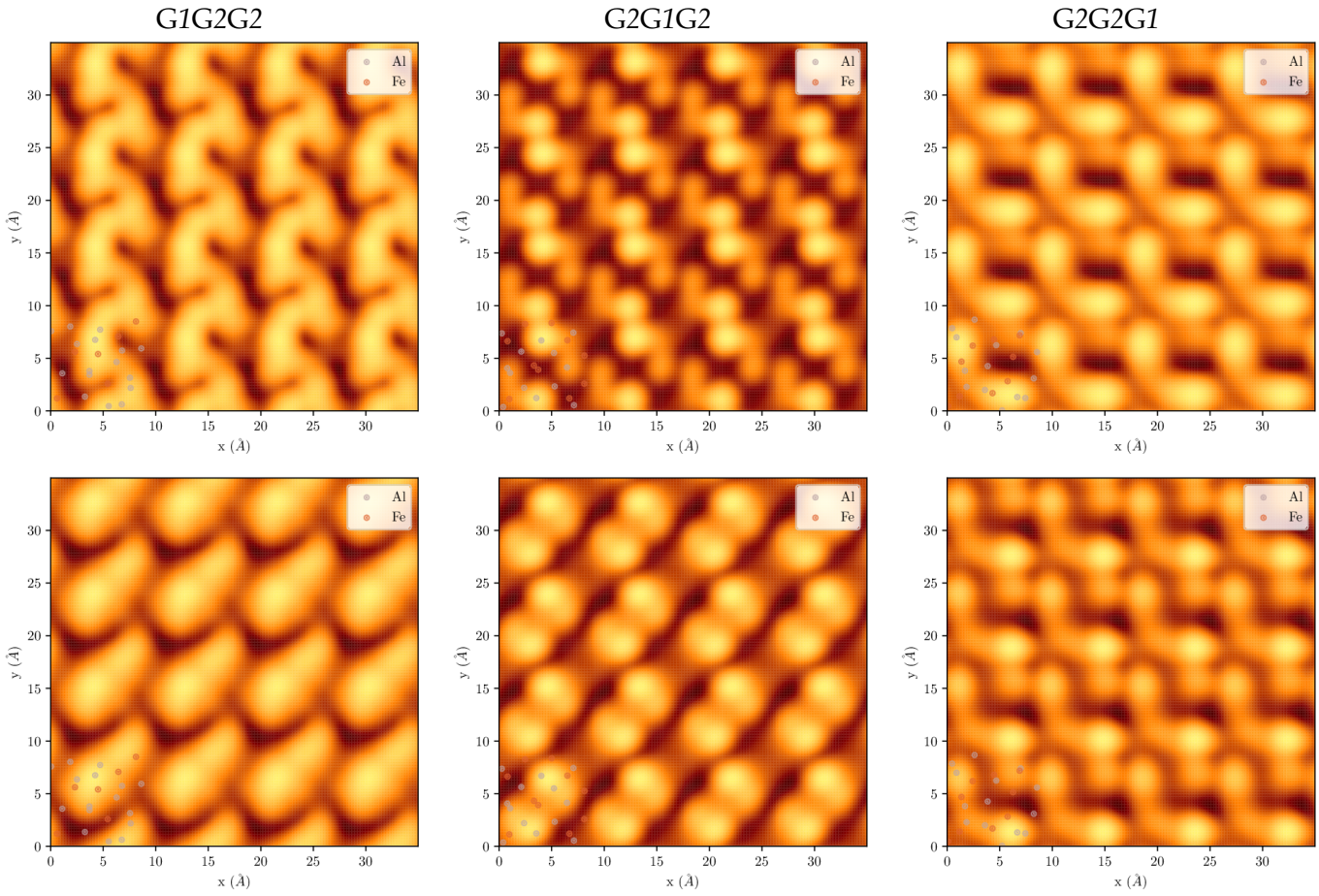



FIGURE *IV.20:* Images STM simulées pour les modèles testés avec trois couches de types *G1* et *G2* déposées, pour des tensions tunnel de +1 V et -1 V (en haut et en bas respectivement).

Au-dessus de 4 MLE de fer déposé à 593 K, une nouvelle structure cubique avec a = 2.95±0.1 Å a été identifiée. Parmi les différentes phases susceptibles de se former, ce paramètre de réseau serait cohérent avec la formation d'une phase B2 (structure de type CsCl). En raison du mode de croissance 3D illustré sur la Figure IV.3 (B), les mesures XPS restent affectées par la surface $Al_9Co_2$(001) comme en témoigne la détection d'environ 1% at. de Co (voir Figure IV.7). Cela limite la détermination précise de la composition du film mince formé. Une solution solide continue existe entre les phases B2 AlFe et AlCo. Cependant, compte tenu de la faible concentration de Co mesurée par XPS, la phase B2 est susceptible d'être proche de AlFe dans nos conditions de dosage, les atomes de Co provenant du substrat. Cette phase serait la suivante à apparaître dans le diagramme de phase Al-Fe lors de l'augmentation de la teneur en Fe. Formé à 593 K, la structure de surface (1×1) serait cohérente avec les travaux antérieurs rapportés sur un monocristal AlFe(100) [44]. Il est également très probable que la surface se terminerait par des couches Al pur [44] . Cela expliquerait la hauteur de marche (équivalente à un paramètre de réseau entier) mesurée entre les îlots. Semblable à la description des domaines 2 et 3 de $Al_8Fe_5$, un seul des deux domaines B2 identifiés par LEED serait présent pour une terrasse donnée. À partir d'une inspection minutieuse des images de STM et à partir des orientations de domaines

déterminées par l'analyse des clichés de LEED, les mailles unitaires B2 sont alignées sur les motifs carrés Al présents dans les couches de type F (voir Figure IV.16(C)). Les couches Al présentes dans la structure CsCl prises individuellement sont également proches d'une surface Al(100) (mésappariement de réseau de 1.4%). Cette ressemblance dicte le choix des orientations du domaine B2. Une croissance épitaxiale comparable a été observée et décrite dans le chapitre II de cette thèse pour le système Fe/Al(100) conduisant à la stabilisation d'une phase de surface $Al_9Fe_2$ basée sur un mécanisme de coïncidence structurelle [18].

Pour le régime de haute température, la présence de deux structures de surface a été mise en évidence. La première d'entre elles correspond à la surface approximante $Al_{13}Fe_4(100)$ qui se compose de 4 domaines. À partir de l'analyse ci-dessus et comme le montre la Figure IV.16 (C), nous pensons que la coïncidence de site du réseau entre les domaines et les couches de type F sera à nouveau responsable des orientations des domaines avec seulement 2 domaines par terrasse. Lorsque la température de l'échantillon augmente, il en est de même de la diffusion du fer dans le volume de l'échantillon $Al_9Co_2$. Donc pour un dépôt de 2 MLE de Fe à 873 K, la teneur en fer sera plus faible que lorsque l'échantillon est maintenu à 593 K. *In fine*, la composition globale du film mince se déplacera vers des phases riches en Al, ici stabilisant le composé $Al_{13}Fe_4$, c'est-à-dire la phase stable la plus riche en Al dans le système binaire Al-Fe. Ceci est cohérent avec les mesures en AR-XPS qui indiquent une proportion plus faible de Fe par rapport à Co, c'est-à-dire une tendance inverse par rapport aux résultats présentés sur la Figure IV.6 (Voir Figure IV.21).

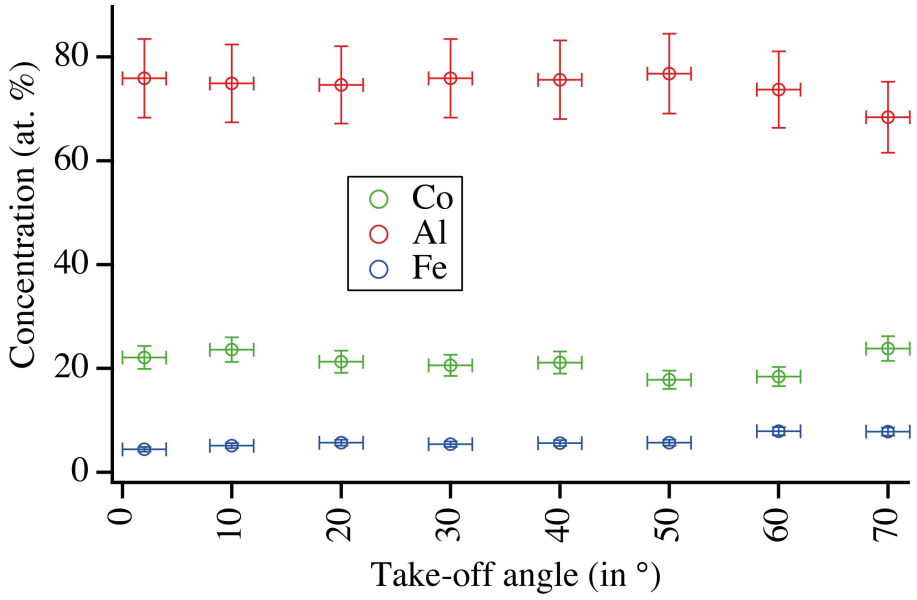



FIGURE *IV.21:* Mesures en AR-XPS révélant une concentration élémentaire pratiquement constante en fonction de l'angle d'émission des photoélectrons, après dosage de 2 MLE de Fe sur le substrat $Al_9Co_2$ à 873 K. Les niveaux de cœur testés sont les niveaux 2 *p*.

La deuxième structure coexistant dans cette plage de température est affectée à $Al_9(Fe,Co)_2$ où la quantité de Co substitutée par les adsorbats de Fe est indéterminée. Cependant, une

solubilité maximum de 6.7% de Fe dans $Al_9Co_2$ a été rapportée à 1073 K lors de l'étude de la partie riche en Al du système Al-Co-Fe [22]. Comme il a été démontré précédemment [19], l'existence d'une phase métastable $Al_9Fe_2$ a été confirmée par microscopie électronique et analyse de diffraction. Alors qu'un affinement structurel fait encore défaut, le composé $Al_9Fe_2$ est considéré comme isostructural à la phase stable $Al_9Co_2$. Tel que mesuré sur le cliché de LEED, la phase $Al_9(Fe,Co)_2$ présente des paramètres de maille élémentaire légèrement plus grands que ceux de $Al_9Co_2$. Ceci est attendu et cohérent avec les paramètres de réseau plus grands (a = 6.32 Å, b = 6.35 Å, c = 8.69 Å, et $\alpha$ = 93.4°) du composé $Al_9Fe_2$ [19]. La substitution aléatoire de Fe sur les sites Co devrait conduire à de petites distorsions du réseau local provoquant une variation de contraste sur les images STM (voir Figure IV.14 (D)). Nous prévoyons un scénario similaire à l'adsorption de Co à haute température (1073 K) sur la surface $Al_{13}Fe_4$(010) avec formation d'une surface $Al_{13}(Fe,Co)_4$(010). En effet, les composés monocliniques $Al_{13}Fe_4$ et $Al_{13}Co_4$ forment une région continue de solution solide à 1073 K [22, 23]. Au-dessus de 1073 K, le diagramme de phases Al-Co-Fe montre plusieurs régions triphasées, l'une d'elles consiste en Al (liquide) + $Al_{13}(Fe,Co)_4$ + $Al_9Co_2$ (avec jusqu'à 5% at. en Fe) [23]. À 923 K, le composé monoclinique $Al_{13}Co_4$ est instable et remplacé par la phase orthorhombique $Al_{13}(Fe,Co)_4$, une solution solide continue étant supprimée [45]. Sur la partie riche en Al du diagramme ternaire, deux régions triphasées sont alors composées d'o-$Al_{13}Co_4$ + $Al_9Co_2$ + m-$Al_{13}Fe_4$ et Al (liquide) + $Al_9Co_2$+ m-$Al_{13}Fe_4$ à l'équilibre thermodynamique. Une fois refroidi à température ambiante, seules deux phases ont été identifiées sous nos conditions de dosage.

Pour conclure, nous dirons que l'adsorption de fer sur la surface $Al_9Co_2$(001) conduit à la croissance épitaxiale depuis un système binaire (B2 AlFe) jusqu'aux phases complexes d'alliages métalliques de diverses complexités structurelles ($Al_8Fe_5$(100), $Al_{13}Fe_4$(100) et $Al_9(Fe,Co)_2$). Les opérations de symétrie relatives aux couches de surface de $Al_9Co_2$(001) dictent l'orientation des domaines et leur apparition alternée parmi les terrasses. Par conséquent, à partir des orientations des domaines, il devient possible de déterminer quelle couche F termine la terrasse (définition de l'alignement des motifs carrés Al), information non accessible jusqu'à présent par les mesures STM. Les résultats présentés ici révèlent également les structures de surface de deux surfaces monocristallines de CMA ($Al_8Fe_5$(100), $Al_{13}Fe_4$(100)) qui restent à explorer.
A partir des calculs *ab initio*, la structure du film ne peut pas être considérée comme une simple troncature du volume $Al_8Fe_5$ alors que l'adsorbat subit une relaxation intense due à l'interaction avec le substrat. Bien que les images simulées de couches minces affichent des similitudes avec les résultats expérimentaux, une analyse plus approfondie utilisant un algorithme génétique serait une étape nécessaire pour identifier les configurations à plus basse énergie et faire la distinction entre les différents modèles $Al_8Fe_5$(100)/$Al_9Co_2$(001) interfaciaux possibles. En outre, des études transversales utilisant la microscopie électronique en transmission seraient nécessaires pour caractériser les interfaces $Al_9(Fe,Co)_2$(001)/$Al_9Co_2$(001) et $Al_{13}Fe_4$(100)/$Al_9Co_2$(001).

Précisons que ce chapitre de mon travail de thèse a donné lieu à une publication actuellement en soumission et signalée en fin de manuscrit.

# Références bibliographiques relatives au chapitre IV


[1] J.-M. Dubois. Properties and Applications of Quasicrystals and Complex Metallic Alloys. *Chem. Soc. Rev.*, 41 :6760, 2012.

[2] H. Euchner, T. Yamada, S. Rols, T. Ishimasa, Y. Kaneko, J. Ollivier, H. Schober, M. Mihalkovič, and M. de Boissieu. Tetrahedron Dynamics in the Icosahedral Quasicrystals i-ZnMgSc and i-ZnAgSc and the Cubic 1/1-approximant $Zn_6Sc$. *J. Phys : Condens. Matter.*, 25(11) :115405, 2013.

[3] G. Trambly de Laissardière and T. Fujiwara. Electronic Structure and Transport in a Model Approximant of the Decagonal Quasicrystal Al-Cu-Co. *Phys. Rev. B*, 50 :9843, 1994.

[4] M. Krajčí, M. Windisch, J. Hafner, G. Kresse, and M. Mihalkovič. Atomic and Electronic Structure of Icosahedral Al-Pd-Mn Alloys and Approximant Phases. *Phys. Rev. B*, 51 :17355, 1995.

[5] G. Trambly de Laissardière, D. Nguyen-Manh, and D. Mayou. Electronic Structure of Complex Hume-Rothery Phases and Quasicrystals in Transition Metal Aluminides. *Prog. Mater. Sci.*, 50 :679, 2005.

[6] M. Mihalkovič and C. L. Henley. Empirical Oscillating Potentials for Alloys from ab initio Fits and the Prediction of Quasicrystal-related Structures in the al-cu-sc System. *Phys. Rev. B*, 85 :092102, 2012.

[7] J. Dshemuchadse and W. Steurer. More Statistics on Intermetallic Compounds in Ternary Phases. *Acta Crystallogr, Sect A : Found. Crystallogr.*, 71(3) :335, 2015.

[8] J.A. Smerdon. The Various Modes of Growth of Metals on Quasicrystals. *J. Phys : Condens. Matter.*, 22(43) :433002, 2010.

[9] V. Fournée, J. Ledieu, M. Shimoda, M. Krajčí, H.R. Sharma, and R. McGrath. Thin Film Growth on Quasicrystalline Surface. *Isr. J. Chem.*, 51 :1314, 2011.

[10] J. Ledieu, É. Gaudry, and V. Fournée. Surfaces of Al-based Complex Metallic Alloys : Atomic Structure, Thin Film Growth and Reactivity. *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 15(3) :034802, 2014.

[11] M. Bielmann, A. Barranco, P. Ruffieux, O. Gröning, R. Fasel, R. Widmer, and P. Gröning. Formation of $Al_4Cu_9$ on the 5- Fold Surface of Icosahedral AlPdMn. *Adv. Eng. Mater.*, 7 :392, 2005.

[12] T. Duguet, J. Ledieu, J.-M. Dubois, and V. Fournée. Surface Alloys as Interfacial Layers Between Quasicrystalline and Periodic Materials. *J. Phys : Condens. Matter.*, 20(31) :314009, 2008.

[13] R. Addou, A.K. Shukla, S. Alarcón Villaseca, É. Gaudry, T. Deniozou, M. Heggen, M. Feuerbacher, R. Widmer, O. Gröning, V. Fournée, J.-M. Dubois, and J. Ledieu. Lead Adsorption on the $Al_{13}Co_4$(100) Surface : Inhomogeneous Nucleation and Pseudomorphic Growth. *New J. Phys.*, 13 :103011, 2011.

[14] T. Duguet, É. Gaudry, T. Deniozou, J. Ledieu, M.-C. de Weerd, T. Belmonte, J.-M. Dubois, and V. Fournée. Complex Metallic Surface Alloys in the Al/Cu(111) System : An Experimental and Computational Study. *Phys. Rev. B*, 80 :205412, 2009.

[15] R. Darolia, J.D. Rigney, and J.A. Pfaendtner. *U.S. Patent 6, 630, 250,*, B1, 2003.

[16] J. Kadok, K. Pussi, S. Šturm, B. Ambrožič, É. Gaudry, M.-C. de Weerd, V. Fournée, and J. Ledieu. Epitaxial Growth of $Al_9Ir_2$ Intermetallic Compound on Al(100) : Mechanism and Interface Structure. *Phys. Rev. Mater.*, 2 :043405, 2018.

[17] R. Mola, T. Bucki, and K. Wcislo. Characterization of Coatings on Grey Cast Iron Fabricated by Hot-Dipping in Pure Al, AlSi and AlTi Alloys. *Arch. Foundry. Eng.*, 14 :85, 2014.

[18] D. Dubaux, É. Gaudry, M.-C. de Weerd, S. Šturm, M. Podlogar, J. Ghanbaja, S. Migot, V. Fournée, M. Sicot, and J. Ledieu. Metastable Al-Fe Intermetallic Stabilised by Epitaxial Relationship. *Appl. Surf. Sci.*, 533 :147492, 2020.

[19] C. J. Simensen and R. Vellasamy. Determination of Phases Present in Cast Material of an Al-0.5 Fe-0.2 wt. per cent Si Alloy. *Z. Metallkd.*, 68(6) :428, 1977.

[20] M. Boström, H. Rosner, Y. Prots, U. Burkhardt, and J. Grin. The $Al_9Co_2$ Structure Type Revisited. *Z. Anorg. Chem.*, 631, 2005.

[21] S. Alarcón-Villaseca, J. Ledieu, L. Serkovic-Loli, M.-C. de Weerd, P. Gille, V. Fournée, J.-M. Dubois, and É. Gaudry. Structural Investigation of the (001) Surface of the $Al_9Co_2$ Complex Metallic Alloy. *J. Phys. Chem. C*, 115 :14922, 2011.

[22] B. Grushko, W. Kowalski, and M. Surowiec. On the Constitution of the Al-Co-Fe Alloy System. *J. Alloys Compd.*, 491(1) :L5–L7, 2010.

[23] L. Zhu, S. Soto-Medina, R.G. Hennig, and M.V. Manuel. Experimental Investigation of the Al-Co-Fe Phase Diagram over the Whole Composition Range. *J. Alloys Compd.*, 815 :152110, 2020.

[24] M. Turchanin, N. Kolchugina, A. Watson, and A. Kroupa. Al-Fe Binary Phase Diagram Evaluation, 2013. Copyright 2013 MSI Materials Science International Services GmbH.

[25] X. Li, A. Scherf, M. Heilmaier, and F. Stein. The Al-Rich Part of the Fe-Al Phase Diagram. *J. Phase Equilib. Diffus.*, 37(2) :162, 2016.

[26] G. Kresse and J. Hafner. Ab Initio Molecular Dynamics for Liquid Metals. *Phys. Rev. B*, 47 :558, 1993.

[27] G. Kresse and J. Hafner. Ab Initio Molecular Dynamics Simulation of the Liquid-Metal–Amorphous-Semiconductor Transition in Germanium. *Phys. Rev. B*, 49 :14251, 1994.

[28] G. Kresse and J. Furthmüller. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys. Rev. B*, 54 :11169, 1996.

[29] G. Kresse and J. Furthmüller. Efficiency of Ab Initio Total Energy Calculations for Metals and Semiconductors using a Plane-Wave Basis Set. *Comput. Mater. Sci.*, 6 :15, 1996.

[30] P.E. Blöchl. Projector Augmented-Wave Method. *Phys.Rev. B*, 50 :17953, 1994.

[31] G. Kresse and D. Joubert. From Ultrasoft Pseudopotentials to the Projector Augmented-Wave Method. *Phys. Rev. B*, 59 :1758, 1999.

[32] J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77 :3865, 1996.

[33] J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.*, 78 :1396, 1997.

[34] K. Momma and F. Izumi. Vesta 3 for Three-dimensional Visualization of Crystal, Volumetric and Morphology Data. *J. Appl. Crystallogr.*, 44 :1272, 2011.

[35] H.J. Monkhorst and J.D. Pack. Special Points for Brillouin-Zone Integrations. *Phys. Rev. B*, 78 :1396, 1976.

[36] A. H. Larsen, J. J. Mortensen, J. Blomqvist, I. E. Castelli, R. Christensen, M. Dulak, J. Friis, M. N. Groves, B. Hammer, C. Hargus, E. D. Hermes, P. C. Jennings, P. B. Jensen, J. Kermode, J. R. Kitchin, E. L. Kolsbjerg, J. Kubal, K. Kaasbjerg, S. Lysgaard, J. B. Maronsson, T. Maxson, T. Olsen, L. Pastewka, A. Peterson, C. Rostgaard, J. Schiotz, O. Schütt, M. Strange, K. S. Thygesen, T. Vegge, L. Vilhelmsen, M. Walter, Z. Zeng, and K. W Jacobsen. The Atomic Simulation Environment—a Python Library for Working With Atoms. *J. Phys. Cond. Matter.*, 29 :273002, 2017.

[37] L. Boulley, D. Kandaskalov, M.-C. de Weerd, S. Migot, J. Ghanbaja, S. Šturm, P. Boulet, J. Ledieu, E. Gaudry, and V. Fournée. Investigation of the (100) and (001) Surfaces of the $Al_5Fe_2$ Intermetallic Compound. *Appl. Surf. Sci.*, 542 :148540, 2021.

[38] F. Brix, R. Simon, and É. Gaudry. The (010) Surface of the $Al_{45}Cr_7$ Complex Intermetallic Compound : Insights from Density Functional Theory. *Z. anorg. allg. Chem.*, 646 :1176, 2020.

[39] A.G.C. Gwyer. *Uber die Legierungen des Aluminiums mit Kupfer, Eisen, Nickel, Kobalt, Blei und Cadmium*, volume 57. Hamburg, Leipzig Voss, 1908.

[40] F. Stein, S.C. Vogel, M. Eumann, and M. Palm. Determination of the Crystal Structure of the $\epsilon$ Phase in the Fe-Al System by High-temperature Neutron Diffraction. *Intermetallics*, 18(1) :150, 2010.

[41] D.A. Shirley. High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Band of Gold. *Phys. Rev. B*, 5 :4709, 1972.

[42] M.P. Seah and W.A. Dench. Quantitative Electron Spectroscopy of Surfaces : A Standard Data Base for Electron Inelastic Mean Free Paths inSolids. *Surf. and Interf. Analysis*, 1, 1979.

[43] J. Grin, U. Burkhardt, M. Ellner, and K. Peters. Crystal Structure of Orthorhombic $CoAl_{13}$. *J. Alloys Compd.*, 206 :243, 1994.

[44] L. Hammer, H. Graupner, V. Blum, K. Heinz, G.W. Ownby, and D.M. Zehner. Segregation Phenomena on Surfaces of the Ordered Bimetallic Alloy FeAl.

[45] T. Kozakai, R. Okamoto, and T. Miyazaki. Phase Equilibria in the Fe-Al-Co Ternary System at 923 k. *Z. Metallkd.*, 50 :261, 1999.

# CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

## Conclusion générale

Au cours de ce travail de recherche, nous avons procédé à la synthèse d'alliages métalliques complexes. En premier lieu, nous avons eu recours à l'adsorption de fer, dans des conditions d'ultra-vide, sur un substrat unaire Al(100) puis binaire $Al_9Co_2$(001).

Cette démarche a, dans le premier cas, donné lieu à la formation d'une phase métastable $Al_9Fe_2$ stabilisée par épitaxie. A la température ambiante, des îlots se forment, présentant un caractère désordonné. L'adsorption de fer à 593 K conduit à la formation de la phase $Al_9Fe_2$. L'analyse des clichés de LEED indique qu'il s'agit de deux domaines d'une phase $(\sqrt{5} \times \sqrt{5})$R26.6°. Les analyses STM confirment ces deux orientations et le paramètre de maille élémentaire de surface de chaque domaine égal à 6.3 Å. Ce composé a été identifié comme tel une seule fois par Simensen et Vellasamy en 1977. Les mesures de surface (STM, LEED, XPS) et transverses (MET, SAED, Diffraction) montrent que l'orientation des deux domaines de $Al_9Fe_2$ est dictée par l'alignement des motifs locaux carrés d'aluminum présents dans les couches d'aluminium pur de la phase $Al_9Fe_2$ avec ceux de maille élémentaire carrée de Al(100). Cette situation, énergétiquement favorable, permet la stabilisation de la phase métastable $Al_9Fe_2$. Grâce à la résolution atomique, les images HAADF-STEM révèlent la croissance épitaxiale d'un film mince de 15 nm d'épaisseur et une interface nette entre la phase $Al_9Fe_2$ et la matrice d'aluminium. Les calculs *ab initio* effectués en appui démontrent que la présence d'atomes Fe en extrême surface du volume du domaine orienté $Al_9Fe_2$(001) est énergétiquement défavorable.

Dans le deuxième cas, nous avons opéré à différentes températures et taux de couverture en fer sur le substrat $Al_9Co_2$(001). Jusqu'à quatre monocouches de Fe déposées sur ce substrat maintenu à 593 K, le motif LEED montre une phase $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})$R45° avec deux domaines supplémentaires tournés de $\pm 8°$ à partir de celle-ci. Ces trois domaines ont la même structure cristallographique. Les paramètres du réseau et les motifs structurels plaident en faveur d'une phase haute température $Al_8Fe_5$ telle que l'orientation des domaines de cette phase $\gamma$-laiton, de structure $Zn_8Cu_5$, correspond atomiquement aux plans les plus denses du substrat, comme le

confirment des images simulées de STM et les calculs d'énergie de surface. Pour un dépôt de Fe entre 593 K et 873 K, sur la même surface $Al_9Co_2(001)$, nous avons identifié la formation de deux phases, provisoirement assignées à une surcouche ternaire désordonnée de $Al_9(Fe,Co)_2$ et à la phase monoclinique $Al_{13}Fe_4(100)$. L'évolution stoechiométrique des structures développées a été caractérisée par des mesures XPS. Des calculs basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité ont été effectués pour modéliser l'interface $Al_8Fe_5/Al_9Co_2(001)$ et déterminer la meilleure configuration possible au plan énergétique.

Ainsi l'adsorption d'un élément tel que le fer sur des composés unaires ou binaires présente un intérêt fondamental pour suivre à la fois la nucléation et la croissance de CMA. Au-delà de la simple vérification de la structure de la surface propre des substrats, c'est surtout la formation de CMA, en tant qu'alliages de surface et les mécanismes de stabilisation des différentes phases formées, qui attirent notre intérêt. Nous avons l'opportunité de caractériser jusqu'au niveau atomique les interfaces entre la matrice et la phase de croissance. De telles études fondamentales pourraient *in fine* apporter de nouvelles solutions aux problèmes industriels rencontrés dans le domaine de la technologie des revêtements, tels que les tensions et contraintes de réseau entre les deux matériaux antagonistes.

Dans une approche différente des deux précédentes, nous avons tenté de synthétiser directement le composé $Al_9Fe_2$ à partir de mélanges des éléments constitutifs Al et Fe comportant ou non des traces de silicium, grâce à la mise en œuvre de deux techniques de refroidissement rapide, la fusion à arc et l'hypertrempe sur roue. Or, dans les deux cas, nous avons assisté à la formation de la phase binaire $Al_{13}Fe_4$. La phase attendue, $Al_9Fe_2$, dont nous connaissons les paramètres de maille (tout comme ceux des composés isostructuraux $Al_9Ir_2$ et $Al_9Co_2$), n'a pas pu être identifiée. Sans pouvoir compter alors sur une quelconque relation d'épitaxie, nous avons observé que l'ajout de silicium en quantités faibles permettait de favoriser la formation d'un composé ternaire Al-Fe-Si dont les paramètres de maille ne correspondent pas aux composés qu'avaient vus Simensen et Vellasamy en 1977. Le groupe d'espace de la phase que nous avons obtenue est a été déterminé par J. Ghanbaja et S. Bruyère avec l'utilisation du logiciel ADT, suite à la réalisation de nombreux clichés de diffraction au MET sur un grain donné. Il s'agit là d'une phase ternaire Al-Fe-Si cubique dont le réseau de Bravais est $Pm\bar{3}$ et le paramètre de maille 8.9 Å.

## Perspectives

En référence aux résultats obtenus dans le chapitre III de ce manuscrit, une prolongation immédiatement envisageable de notre travail est possible. En effet, nous avons pu constater, à travers l'abondante littérature que nous avons consultée, que le champ d'investigation dans le domaine des alliages Al-Fe-Si est immense et continue de donner lieu à de nombreuses études et

publications. Ce travail, en prolongation immédiate de ce travail de thèse, consisterait à produire une série d'échantillons à partir de mélanges liquides Al-Fe-Si très riches en aluminium (plus de 98% at.) comportant des proportions initiales faibles mais variables et connues de fer et de silicium, subissant des refroidissements plus ou moins rapides. Par des techniques qualitatives et quantitatives, en diffraction de rayons X, en microscopie à balayage et en transmission, nous pourrions alors réaliser davantage d'analyses permettant d'identifier les phases en présence et les confronter aux connaissances actuelles.

Concernant le chapitre IV, une étude plus approfondie de l'interface $Al_8Fe_5/Al_9Co_2(001)$, incluant un algorithme génétique, pourrait être une méthode numérique qui rechercherait directement la configuration d'énergie la plus basse et ferait la distinction entre de nombreuses configurations. En effet, une telle étude nécessiterait bien plus de configurations que ce que l'on considère ici avec au mieux une cinquantaine de modèles.

Notre recherche, nous a permis d'aborder plusieurs cas d'intermétalliques complexes binaires puis ternaires. En augmentant encore en complexité, il pourrait être envisagé de former un quasicristal décagonal de type Al-Fe-Ni par exemple, composé ternaire apériodique qui requiert un contrôle précis de la stœchiométrie. Pour cela, nous aurions recours à l'épitaxie par jets moléculaires. Cette opération nous permettrait de suivre par les techniques expérimentales de surface, la propagation d'un ordre apériodique à grande distance et augmenter notre compréhension du phénomène d'apériodicité. Ceci est d'autant plus intéressant que l'introduction de phases intermétalliques en tant que couches-tampons entre substrat et film mince peut constituer une alternative prometteuse pour les utilisations concernant l'adhésion ou la diffusion.

Ce travail de thèse nous a permis d'aborder plusieurs domaines de recherche actuelle concernant les structures et propriétés de surfaces d'alliages métalliques complexes. L'intérêt pour ces domaines varie de la curiosité fondamentale sur le comportement des matériaux adsorbés sur ces surfaces à leur potentiel pour des applications dans des domaines économiquement importants comme la protection contre la corrosion ou la catalyse, par exemple. Aussi, à partir des résultats présentés dans l'ensemble de ce manuscrit, nous pouvons affirmer que la caractérisation des phases des composés intermétalliques complexes obtenus, de leurs surfaces associées ainsi que celle des structures des interfaces entre adsorbat et films minces formés, est infiniment importante au regard du rôle de premier plan que peuvent jouer ces composés lorsqu'ils sont destinés à des usages de protection ou de fonctionnalisation de surfaces.

Nous espérons avoir démontré à quel point les surfaces et interfaces d'alliages métalliques complexes méritent l'intérêt croissant qu'elles suscitent de la part de la communauté scientifique internationale.

# Production scientifique durant la thèse et Valorisation

## Présentation de posters

— Journées de Spectroscopies Electroniques/ Journées Surfaces et Interfaces (JSE/JSI) du 21 au 25 janvier 2019 à l'Institut Jean Lamour Nancy,

— Séminaire scientifique annuel de l'Ecole Doctorale de rattachement C2MP le 6 juin 2019 à Metz.

*"Croissance d'alliages métalliques complexes Al-Fe sur une surface cristalline d'aluminium Al(100)"*

## Communications scientifiques internationales orales

— European C-MetAC Days du 03 au 06 décembre 2019 à l'Institut Max-Planck (Max Planck Institute for Chemical Physics of Solids) à Dresden (Allemagne),

— Meeting annuel IRP PACS2 Laboratoire International Associé (Institut Jean Lamour Univ. de Lorraine/CNRS et Josef Stefan Institute Ljubljana (Slovénie) du 16 au 19 décembre 2019 à l'Institut Jean Lamour Nancy.

*"Epitaxial growth of the metastable $Al_9Fe_2$ intermetallic compound on Al(100) surface."*

## Publications scientifiques en premier auteur

— "Applied Surface Science 533 (2020) 147492". Publié le 07 août 2020. https ://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147492

*"Metastable Al-Fe intermetallic stabilised by epitaxial relationship".*

— Soumis.

*"From high temperature phase formation to transition metal substitution in Fe/$Al_9Co_2$ (001) system".*

— En préparation.

*"Variety of complex metastable and stable phases in rapidly solidified Al-Fe-Si alloys".*

## Médiation scientifique

— Journées de la Fête de la Science/ Journée Portes Ouvertes à l'Institut Jean Lamour Nancy, 5 octobre 2019, Conférence Grand Public

*"Une technique de pointe : voir et mouvoir les atomes à la surface des matériaux".*

— Faire visiter son laboratoire de recherche, à l'Institut Jean Lamour Nancy, 13 février 2020, Visite guidée et Conférence pour un groupe du Lycée P. Mendès-France d'Epinal

*"Voir et mouvoir les atomes à la surface des matériaux : le microscope à effet tunnel".*

— Séance de l'Académie Lorraine des Sciences, Métropole du Grand Nancy, 20 mai 2020, Conférence académique

*"Une technique de pointe : voir et mouvoir les atomes à la surface des matériaux".*

**De la nucléation aux interfaces : croissance de phases intermétalliques complexes sur substrats cristallins**

Les alliages métalliques complexes (CMA) désignent des composés intermétalliques à grande maille (voire infinie pour les quasicristaux), présentant une sous-structure en agrégats assemblés suivant des règles précises. Les CMA présentent des propriétés physico-chimiques, notamment de surface, qui peuvent être intéressantes pour un certain nombre d'applications de laboratoire et industrielles. Nous mentionnerons par exemple les propriétés catalytiques mais aussi les propriétés tribologiques et anticorrosives. Pour fonctionnaliser ces matériaux, il faut pouvoir les mettre en œuvre sous forme de couches minces ou dans des composites. La qualité des surfaces mais aussi des interfaces entre ces CMA et le réseau cristallin du substrat ou de la matrice est alors essentielle.
Dans notre travail de recherche, nous avons suivi, à l'échelle du nanomètre, la formation de phases intermétalliques complexes aux propriétés spécifiques de surface, par dépôt de fer sur des substrats unaire Al(100) ou binaire $Al_9Co_2$(001). Les systèmes ciblés sont identifiés par des techniques expérimentales de surface (diffraction d'électrons lents, microscopie à effet tunnel, spectroscopie de photoélectrons induite par des rayons X). De ces analyses, il résulte que les phases formées sont stabilisées par épitaxie comme la phase métastable $Al_9Fe_2$, la phase haute température $Al_8Fe_5$, la phase mixte $Al_9(Fe,Co)_2$ et l'approximant $Al_{13}Fe_4$ d'une phase quasicristalline. Nous avons caractérisé les structures et les propriétés des interfaces formées entre CMA et substrats par microscopie électronique en transmission haute résolution, afin d'obtenir une description atomique dans le plan de l'interface. Ces résultats sont complétés par des calculs *ab initio* basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité. Nous avons également tenté la synthèse directe de l'intermétallique métastable $Al_9Fe_2$ par fusion à arc et hypertrempe sur roue puis avons caractérisé les phases obtenues au cours de ces processus par diffraction des rayons X, microscopie électronique à balayage et microscopie électronique en transmission.

Ce travail de thèse a été réalisé dans le cadre des activités du réseau européen C-MAC et de l'IRP-PACS2, avec l'Institut Jozef Stefan à Ljubljana en Slovénie.

Mots-clés : alliages métalliques complexes, structure atomique de surfaces et d'interfaces, films minces, épitaxie, fusion à arc, hypertrempe sur roue, LEED, XPS, STM, XRD, SEM, TEM, DFT.

**From nucleation to interfaces : growth of complex intermetallic phases on crystalline substrates**

Complex metal alloys (CMA) refer to intermetallic compounds with large to giant unit cell(enven "infinite" for quasicrystals) and presenting a sub-structure in aggregates assembled according to precise rules. CMA exhibit physical and chemical properties, in particular of the surface, which may be of interest for a certain number of applications. We will mention for example the catalytic properties but also the tribological and anticorrosive properties. To use these materials in functional systems, it is necessary to process them in the form of thin layers or in composites. The quality of the surfaces but also of the interfaces between these complex metal alloys and the crystal lattice of the substrate or the matrix is therefore essential.
In our studies, we have followed, at the nanometer scale, the formation of complex intermetallic phases, with specific surface properties, by Fe deposition on unary Al(100) or binary $Al_9Co_2$(001) surfaces. The resulting systems from binary or ternary intermetallic compounds are characterised by experimental surface techniques(low energy electron diffraction, scanning tunneling microscopy, X-ray photoemission spectroscopy) . From these analyses, it follows that he phases formed are stabilized by epitaxy. This includes the metastable $Al_9Fe_2$ phase, the high temperature $Al_8Fe_5$ phase, the mixed $Al_9(Fe,Co)_2$ phase and the $Al_{13}Fe_4$ quasicrystal approximant phase. We have characterised the structures and properties of the interfaces formed between the CMA and the substrates by high-resolution transmission electron microscopy in order to obtain an atomic description of the interface. These results have been supplemented by *ab initio* calculations using density functional theory. We have also attempted the direct synthesis of the metastable intermetallic $Al_9Fe_2$ by arc melting and melt-spinning, and then characterised the phases obtained during this processes by X-ray diffraction, scanning and transmission electron microscopies.

This thesis work will be carried out within the framework of the activities of the European network C-MAC and of the IRP-PACS2 with the Jozef Stefan Institute in Ljubljana in Slovenia.

Keywords : complex metallic alloys, atomic structure of surfaces and interfaces, thin films, epitaxy, arc melting, melt spinning, LEED, XPS, STM, XRD, SEM, TEM, DFT.