# PROPRIÉTÉS DES SURFACES MÉTALLIQUES VICINALES: STRUCTURE DE Pt(997) ET ADSORPTION DES GAZ RARES

THÈSE N° 1430 (1995)

PRÉSENTÉE AU DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE

ÉCOLE POLYTECHNIQUE FÉDÉRALE DE LAUSANNE

POUR L'OBTENTION DU GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES

PAR

Vittorio Emilio MARSICO

Physicien diplômé de l'Université de Neuchâtel
de nationalité italienne

acceptée sur proposition du jury:

Prof. K. Kern, directeur de thèse
Dr R. David, corapporteur
Prof. C. Henry, corapporteur
Prof. W.D. Schneider, corapporteur

Lausanne, EPFL
1995

*Si quelque chose est possible à l'homme,*
*dis-toi qu'elle est à ta portée*

# Abstract

Helium scattering (TEAS) is a powerful investigation method for surfaces. Till now, time of flight (TOF) techniques were used to perform spectrometric analysis of scattered atoms. We present in this work the development and working principles of a spectrometer using diffraction on Pt(997) surface to carry out energy analysis of scattered atoms (DAS: Diffractive Analysis Spectrometer). This new instrument has proven to be able to provide significant gain in energy resolution and to go beyond limitations of TOF spectrometers.

Pt(997) vicinal surface shares the same structure as optical echelette gratings. This structure concentrates most of the intensity coming from a monochromatic source into a single very dispersive peak. This feature avoids important losses in intensity observed when using simple plane gratings generating many diffraction orders.

The Pt(997) surface has been extensively studied, by diffraction methods and others. In this work, numerical simulations of diffraction spectra based on the reconstitution of the surface profile using STM images have been employed for comparing the two kinds of measurements. It has been demonstrated that the statistical width distribution of the terraces making up the (997) platinum surface does not affect the performance of the surface for energy analysis . The terrace width distribution is governed by a strong repulsive interaction between steps one hundred times greater than a simple entropic interaction.

Partial faceting of clean Pt(997) due to temperature variation has also been observed. This transition is due to thermal instability of surface. The faceting is

found to proceed via a nucleation-and-growth mechanism and originates in surface free energy minimization by reconstruction of {111} oriented facets.

The unique capabilities of the new instrument have been used to study rare gas adsorption on Pt(997), particularly that of xenon. For a long time noble, gases physisorption has been used to model the structure and phase transition description of two dimensional systems adsorbed on solid surfaces. Interaction energies between adatoms and substrate are rather weak. Interaction between adsorbates dominates, simplifying comparison with theoretical models.

The presence of a dense and regularly spaced lattice of steps deeply influences xenon adsorption on Pt(997). It is found that multilayer growth of xenon proceeds in an almost perfect layer by layer fashion and that the substrate terrace stepped structure persists at least partially until the sixth xenon layer. The first layer is filled following a row-by-row pattern. The quantity of rows filled sequentially depends on temperature. Rows remaining for completion of monolayer are filled in a disordered manner. As far as we know, these results are the first experimental observations for this type of one dimensional growth predicted by theorists using numerical simulations.

The achievement of the new kind spectrometer using diffractive analysis and its first applications to surface studies demonstrates the value of this concept. Results obtained in this study put in a new light on the properties of metallic vicinal surfaces and the physisorption of rare gases on them. They unveil the hitherto unknown potentials of helium scattering techniques and show promises for further advancement. Manipulation of neutral atom beams using surface diffraction disclose new perspectives, not only for surface science investigations, but also for all kind of atoms optics applications.

# Résumé

La diffusion de l'hélium (TEAS) est une méthode très puissante d'investigation des surfaces. Elle présente deux aspects principaux. La diffusion élastique (diffraction) permet l'étude des structures. La diffusion inélastique permet d'étudier le comportement dynamique (phonons). Les instruments actuels utilisent pour la plupart la technique du temps de vol (TOF) pour l'analyse spectrométrique des atomes diffusés. Dans ce travail, nous présentons le principe et la réalisation d'un spectromètre utilisant la diffraction sur la surface Pt(997) pour l'analyse en énergie des atomes diffusés (DAS). Ce type d'instrument se révèle être la solution pour améliorer la résolution en énergie et dépasser les limitations des spectromètres TOF.

Pt(997) est une surface vicinale dont la structure est analogue aux réseaux échelettes utilisés en optique. Elle permet de concentrer la majeure partie de l'intensité provenant d'une source monochromatique dans un pic unique très dispersif. Cette caractéristique permet d'éviter l'importante perte d'intensité observée lors de l'emploi de réseaux plans produisant de nombreux ordres de diffraction.

Nous avons étudié la morphologie de Pt(997) par STM et par diffraction de l'hélium. Les deux types de mesure ont été comparées grâce à la simulation numérique des spectres de diffraction à partir du profil de la surface reconstitué d'après les images STM. Cette étude a montré que la distribution statistique de la largeur des terrasses constitutives de la surface (997) du platine n'affecte pas les performances de celle-ci pour l'analyse des atomes en énergie. La distribution des largeurs est déterminée par une répulsion entre les marches. Nous avons déterminé que cette répulsion est cent fois plus intense qu'une simple répulsion entropique.

Le facettement partiel de la surface Pt(997) propre a également été observé. Ce facettement est dû à l'instabilité thermique de la surface. Il évolue en fonction de la température selon un mécanisme de nucléation et croissance et trouve son origine dans la réduction de l'énergie libre par reconstruction de la surface (111) des facettes.

Les possibilités nouvelles qu'offre l'appareillage ont été employées pour l'étude de l'adsorption des gaz rares sur Pt(997), en particulier le xénon. Depuis longtemps, la physisorption des gaz rares sur les surfaces métalliques est utilisée comme modèle pour décrire la structure et les transitions de phases des systèmes bidimensionnels adsorbés sur la surface des solides. L'énergie d'interaction entre les adatomes et la surface est faible. L'interactions entre adsorbats domine, facilitant la comparaison avec les modèles théoriques.

Sur la surface Pt(997), la présence d'un réseau dense et régulier de marches influence profondément l'adsorption du xénon. Ce travail établit que la croissance du film de xénon est du type couche par couche presque parfait et que la structure vicinale en terrasses du substrat se répercute au moins jusqu'à la sixième couche de xénon. La première couche de xénon croît selon un mode rangée par rangée. Le nombre de rangées remplies de manière ordonnée dépend de la température du substrat. Le reste de la monocouche est ensuite rempli de façon désordonnée. Ce résultat est à notre connaissance la première observation expérimentale de ce type de croissance "unidimensionnelle" prédit par les simulations numériques.

La réalisation du nouveau spectromètre à analyse par diffraction et cette première application à l'étude des surfaces démontrent la validité du nouveau concept d'instrument. Les résultats obtenus fournissent un nouvel éclairage sur les propriétés des surfaces métalliques vicinales et sur la physisorption des gaz rares. Ils permettent de mettre en évidence le potentiel nouvellement acquis par la technique de la diffusion de l'hélium. La manipulation des faisceaux atomiques neutres par diffraction sur les surfaces ouvre de nouvelles perspectives non seulement pour l'étude des surfaces mais pour les applications de l'optique atomique en général.

# Avant-propos

Ce travail de recherche a été réalisé à l'Institut de Physique Expérimentale du Département de Physique de l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne sous la direction du Prof. K. Kern. Il a débuté en décembre 1991 et pris fin en juin 1995. Il a été précéde d'un stage de quatre mois dans le groupe du Prof. G. Comsa à l'institut IGV du KFA-Jülich (Allemagne). Le projet comportait quatre étapes essentielles:

- La conception d'un nouveau spectrodiffractomètre à jet d'hélium pour l'étude des surfaces d'après les principes énoncés par K. Kuhnke et al. [17];
- La construction et la mise au point de l'installation;
- la démonstration des performances et des potentialités de l'instrument et de la nouvelle technique [28];
- l'application à des systèmes intéressants du point de vue de la physique des surfaces et nécessitant d'exploiter au mieux l'ensemble des possibilités de l'appareillage.

# Remerciements

J'aimerais remercier en premier lieu le Professeur Klaus Kern, mon directeur de thèse, pour m'avoir donné l'opportunité de réaliser ce travail et pour la confiance qu'il m'a témoignée tout au long de celui-ci.

J'aimerais ensuite remercier tous ceux qui ont pris part au projet. Tout d'abord, je voudrais dire un grand merci à Hansjörg Schief, le camarade de la première heure avec qui j'ai partagé toutes les angoisses et les joies de ce travail. Merci aussi à Cédric Affentauschegg pour sa contribution durant son travail de diplôme. Finalement, j'aimerais exprimé ma gratitude et mes voeux de plein succès à Martial Blanc qui a pris la relève sur l'installation. Son engagement personnel durant les derniers mois de ce travail a été déterminant pour son succès.

Un merci à tous les doctorants, postdocs et autres pour leur camaraderie et les discussions enrichissantes. Parmi eux, un salut particulier va au Dr K. Kuhnke qui a bien voulu relire mon manuscript et m'a aidé par ses commentaires et ses analyses durant la rédaction.

Mes remerciements vont aussi à tous ceux qui à L'Institut de Physique Expérimentale se sont engagés pour ce projet, merci pour leur amour du travail, leur disponibilité et leur sens du travail d'équipe.

Je voudrais aussi remercier le Professeur G. Comsa pour m'avoir accueilli dans son institut au KFA-Juelich au début de mon doctorat. Il m'a permis de faire l'apprentissage d'un domaine de la physique, la science des surfaces, que je ne connaissais pas. Je voudrais par la même occasion remercier tous les amis que j'ai

rencontré là-bas et en particulier Christoph Romainczick, un camarade sincère. Un merci particulier va aussi au Dr R. David pour ses nombreux conseils et tout ce qu'il m'a appris.

Finalement, je voudrais saluer ceux qui son chers à mon coeur. Je voudrais remercier tout d'abord ma famille, car sa contribution va bien plus loin que ce travail. Et, par dessus tout, j'aimerais dédier ce travail à mon épouse, Jasmin, dont l'amour a été le plus sûr soutien.

# Table des matières


**1. Introduction ..... 1**

**2. Principes de la diffusion d'hélium ..... 5**

2.1. Introduction ..... 5
2.2. Les techniques d'investigation des surfaces ..... 6
2.2.1. Etude de la structure des surfaces ..... 6
2.2.2. Etude de la dynamique des surfaces ..... 7
2.2.3. Sensibilité ..... 7
2.3. Diffusion des atomes d'He par une surface ..... 8
2.4. Calcul des figures de diffraction ..... 10
2.5. Instrumentation ..... 12
2.5.1. Spectromètre à temps de vol ..... 14
2.5.2. Spectromètre à analyse par diffraction (DAS) ..... 17
2.6. Résolution angulaire et largeur de transfert d'un instr. réel ..... 21
2.7. Synthèse ..... 23

**3. Dispositif expérimental ..... 25**

3.1. Introduction ..... 25
3.2. Objectifs du projet ..... 25
3.3. Concept général ..... 26
3.4. La Source ..... 32
3.5. L'enceinte de travail ..... 34
3.6. Le système d'analyse ..... 36
3.7. La détection ..... 38
3.8. Le système d'acquisition ..... 39

**4. Expériences préliminaires ..... 43**

4.1. Introduction ..... 43
4.2. Profil du faisceau ..... 43
4.3. Distribution d'énergie dans le faisceau primaire ..... 45
4.4. Mesures de diffraction sur le Pt(111) ..... 46
4.5. Maintenance de la surface Pt(997) ..... 50

**5. La surface vicinale Pt(997) propre ..... 53**

5.1. Introduction ..... 53
5.2. Description de la surface ..... 53
5.3. Diffraction sur la surface Pt(997) ..... 56
5.4. Mesures de diffraction ..... 63
5.5. Influence de l'irrégularité de la surface sur la diffraction ..... 69
5.6. Synthèse ..... 74

**6. Stabilité et facettement du Pt(997) ..... 75**

6.1. Introduction et Motivation ..... 75
6.2. Description thermodynamique ..... 77
6.3. Stabilité ..... 78
6.4. Changements morphologiques induits par des impuretés ..... 81
6.5. Facettement ..... 83
6.5.1. Mécanisme du facettement ..... 83
6.5.2. Mesures STM ..... 84
6.5.3. Mesures de diffraction de l'hélium ..... 86
6.6. Synthèse ..... 92

**7. Adsorption du xénon sur Pt(997) ..... 93**

7.1. Motivation de l'étude ..... 93
7.2. Intensité diffractée par un système d'adsorption ..... 95
7.2.1. Principe des mesures ..... 95
7.2.2. Intensité en fonction du recouvrement pour une surface plane. ..... 96
7.3. Adsorption sur une structure vicinale. ..... 107
7.3.1. Validité des modèles établis pour une surf. plane ..... 107
7.3.2. Croissance step-flow rangée par rangée (unidim.) ..... 108
7.3.3. Influence de la géométrie de diffusion ..... 111

7.4. Mesures d'exposition au xénon ..... 115
7.4.1. Introduction ..... 115
7.4.2. Croissance couche par couche ..... 116
7.4.3. Croissance de la première couche ..... 125
7.4.4. Adsorption en fonction de la température ..... 129
7.5. Détermination du potentiel de rangée ..... 137
7.6. Mesures de diffraction en présence de xénon ..... 140
7.6.1. Diffraction à basse température ..... 142
7.6.2. Diffraction à haute température ..... 145
7.7. Diagramme de phase du xénon sur Pt(997) ..... 148
7.8. Synthèse ..... 154

**8. Conclusion et perspectives ..... 155**

**Bibliographie .....**

**Curriculum vitae .....**

# 1. Introduction

Depuis bientôt deux décennies, l'étude des surfaces est aux avant-postes de la recherche en physique et en chimie. Cette frontière entre le solide et le monde extérieur peut sembler à première vue négligeable. Les atomes qui la constitue sont (sauf pour les particules nanoscopiques) beaucoup moins nombreux ($\approx 10^{15}$ at/cm$^2$) que ceux du solide massif ($\approx 10^{23}$ at/cm$^3$). Pourtant, dans notre univers tridimensionnel, ces interfaces bidimensionnelles jouent un rôle capital. C'est sur la surface qu'ont lieu les réactions chimiques et les échanges entre les objets (ou les êtres vivants) et leur environnement. Il suffit de penser par exemple aux phénomènes de corrosion des matériaux ou à leur protection par des couches adhésives. Tant les amateurs d'art que les industriels n'en démentiront pas l'importance. Les procédés de l'industrie des semi-conducteurs et de la microtechnique dépendent crucialement des propriétés des surfaces. On peut également citer les procédés de catalyse hétérogène si importants pour la chimie industrielle et pour la protection de l'environnement (catalyse des gaz de combustion, destruction des toxiques). En biologie même, les échanges entre la cellule et son environnement ont lieu par adsorption des molécules sur la surface de la membrane. La vie commence par la création d'une interface solide autour d'une goutte d'eau salée!

Pour le physicien, des préoccupations très fondamentales apparaissent à côté de ces exemples immédiats. La brisure de la symétrie de translation du cristal massif que constitue la surface ainsi que sa dimensionnalité réduite sont à l'origine d'une grande variété de phénomènes. Elles entraînent des modifications de l'ordonnancement des atomes, de la structure électronique et de la dynamique du réseau. Ces modifications sont liées entre autre à la réduction du nombre de coordination des atomes de la

dernière couche. On peut citer également l'apparition de phonons propres à la surface. L'étude de la croissance cristalline ou des transitions de phase sur la surface relient la physique des surfaces aux grandes théories de la thermodynamique, aux problèmes de la dimensionnalité et des classes d'universalité.

Plus que dans toute autre branche de la physique du solide, l'instrumentation joue une rôle important dans la physique des surfaces. Elle n'a pu réellement se développer que dans les années septante avec la maîtrise de l'ultravide (UHV: $p= 10^{-6}$-$10^{-12}$ mbar) et l'apparition de nouvelles techniques d'investigation. Parmi ces techniques, la diffusion des jets atomiques par les surfaces (TEAS) a joué un rôle central. Elle a atteint sa pleine maturité à la fin des années quatre-vingts.

La diffusion de l'hélium est une technique globale (propriétés moyennées sur une grande surface) et totalement non destructive. Elle n'est sensible qu'à la première couche atomique du solide. Elle permet d'étudier les isolants comme les semi-conducteurs ou les métaux. Les mesures peuvent être réalisées in situ et en temps réel. Enfin, elle réunit dans un même instrument la mesure des propriétés structurales (diffraction) et dynamiques (spectrométrie) de la surface.

La diffusion de l'hélium par les surfaces forme le coeur de ce travail qui s'articule en trois points principaux. Le premier point est la conception et la construction d'un nouveau type d'instrument utilisant l'analyse de l'énergie des atomes par diffraction sur une surface naturelle dont la structure est analogue aux réseaux échelette de l'optique classique. Le deuxième point est l''étude de la structure et de la stabilité de la surface vicinale (997) du platine. Le dernier point est l'étude de l'adsorption des gaz rares, particulièrement le xénon, sur la même surface.

Au chapitre 2, on introduit les principes de la diffusion de l'hélium. On y compare la méthode classique d'analyse des jets en énergie par mesure de temps de vol et la méthode d'analyse de l'énergie par diffraction sur une surface cristalline vicinale. Cette nouvelle technique d'analyse doit permettre, en utilisant les propriétés de la structure de la surface, analogue aux réseaux échelette, d'augmenter la résolution en

énergie des spectromètres sans pour autant devoir affronter la perte notable d'intensité survenant lors de l'utilisation de réseaux plans.

Le chapitre 3 contient la description de l'appareillage construit pendant cette thèse et utilisé pour les études présentées dans ce travail. On y décrit les éléments importants ou originaux de la nouvelle installation. La mise au point du nouveau type d'instrument est une part importante du travail. C'est en outre le premier exemple moderne d'utilisation d'une surface comme élément actif de l'optique atomique.

Le chapitre 4 présente quelques expériences sur le Pt(997) et le Pt(111) permettant d'illustrer certaines caractéristiques importantes du spectromètre.

Le chapitre 5 traite de la structure de la surface Pt(997) et de ses déviations. Cette surface est constituée d'une succession de terrasses régulières d'orientation (111) séparées par des marches parallèles monoatomiques. Elle est utilisée comme élément dispersif dans le système spectrométrique de notre instrument. Dans le chapitre, on discute les méthodes de calcul des spectres de diffraction et la validité de l'approximation eikonale, ainsi que de l'analogie avec l'optique. Les spectres de diffraction sont simulés numériquement à partir d'images de microscopie à effet tunnel (STM). Cette approche permet de discuter l'influence de la distribution statistique de la largeur des terrasses sur la diffraction, en particulier du point de vue de l'utilisation des surfaces vicinales comme éléments actifs de l'optique atomique.

Le chapitre 6 aborde l'étude de la stabilité de la surface et le phénomène du facettement de la surface Pt(997). L'apparition du facettement est un sérieux obstacle à l'utilisation du Pt(997) comme élément optique. Il est indispensable d'étudier son mécanisme afin de pouvoir l'éviter. Par cette transition de phase, on peut en outre mettre en évidence les éqilibres thermodynamiques régissant la stabilité des diverses orientations des surfaces cristallines.

Le chapitre 7 présente les mesures du système d'adsorption Xe/Pt(997). Les expériences réalisées montrent le rôle dominant des marches dans l'adsorption des gaz rares. On y décrit un type nouveau de croissance, prédit par les simulations

numériques mais jamais observé expérimentalement auparavant. On y décrit aussi la croissance multicouche des films de xénon.

# 2. Principes de la diffusion d'hélium

## 2.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous allons présenter la technique de la diffusion des atomes d'hélium thermiques (TEAS: Thermal Energy Atoms Scattering), c'est-à-dire l'application de la diffraction et de la spectrométrie des jets d'atomes neutres d'hélium à l'étude des surfaces .

Nous allons d'abord situer la technique dans le contexte des autres méthodes d'investigation des surfaces. Ensuite, nous présenterons les principes de base de la diffusion de l'hélium. Nous décrirons le principe expérimental. Nous discuterons les performances et les limitations des spectromètres actuels. Nous introduirons le concept de la spectrométrie à trois axes, avant de terminer par l'estimation de la résolution angulaire d'un instrument réel et la définition de la largeur de transfert. Cette dernière grandeur permet d'estimer la périodicité maximale observable d'une structure dans une mesure de diffraction.

# 2.2. Les techniques d'investigation des surfaces

## 2.2.1. Etude de la structure des surfaces

On divise en deux grands ensembles les techniques d'investigation des surfaces, les méthodes de l'espace réel et les méthodes de l'espace réciproque. Les deux types de méthodes fournissent des informations complémentaires.

Les méthodes de l'espace réel fournissent une image directe de la surface. Elles sont pour la plupart dérivées de la microscopie à effet tunnel (STM: Scanning Tunneling Microscopy). La technique STM et ses dérivés ont l'avantage de fournir des informations sous la forme d'une image très parlante de la surface, bien que parfois, l'interprétation soit délicate. Les artefacts sont nombreux car le contraste dépend d'une combinaison de la variation locale des états électroniques et de la topographie proprement dite[1-3]. Les méthodes de l'espace direct permettent de visualiser la structure d'un fragment de l'objet de l'ordre de 0.04 $\mu m^2$ et dévoilent les défauts locaux, impuretés et structures irrégulières sur la surface. Pour obtenir une image des propriétés globales de la surface, il est nécessaire de multiplier les images pour obtenir un bon échantillonnage statistique.

La seconde famille de techniques, celles de l'espace réciproque, comprend la diffusion de l'hélium. La dualité onde-matière permet d'associer à chaque objet matériel une onde de De Broglie. Les techniques de l'espace réciproque font appel au phénomène de la diffraction de ces ondes par la surface. Une grande variété de particules (ondes) sondes peuvent être utilisées: photons, électrons, neutrons, atomes, etc. Les techniques de l'espace réciproque sont particulièrement performantes pour dégager les structures périodiques de la surface. Elles délivrent une information moyennée sur de vastes régions de la surface ($\approx 1 mm^2$). Cette information globale est précieuse pour déterminer les propriétés moyennes de la surface à l'échelle macroscopique, indépendamment des particularités locales, accidentelles.

### 2.2.2. Etude de la dynamique des surfaces

Une autre grande division sépare les techniques d'investigation des surfaces. Elle réunit d'un côté des techniques permettant l'étude de la structure et de l'autre côté des techniques permettant l'étude de la dynamique des surfaces.

Cette dernière famille de techniques mesure l'énergie gagnée ou perdue par des particules sondes lors de la création ou de l'annihilation d'excitations de la surface (phonons, etc.). Elle offre un accès aux interactions survenant entre les objets de la surface. La plupart de ces techniques nécessitent des instruments spécialisés, différents de ceux permettant d'étudier la structure. La diffusion de l'hélium permet de réaliser les deux types de mesures avec un même instrument.

### 2.2.3. Sensibilité

Le facteur déterminant dans le choix de la particule sonde est la sensibilité à la surface. Il faut que la sonde interagisse fortement avec la ou les premières couches atomiques et que le signal provenant du volume n'occulte pas celui venant de la surface. De ce point de vue, les atomes neutres sont particulièrement appropriés. Ils interagissent avec la première couche d'atomes uniquement. Leur énergie est si faible (<100meV) qu'ils ne perturbent pas la structure de la surface ni ne la pénètrent. Les couches inférieures restent invisibles. En fait, dans une description classique, non quantique, le point de rebroussement des atomes sondes est situé à quelques angströms au-dessus du coeur des atomes de la couche de surface.

Si l'atome choisi est l'hélium, sa grande inertie chimique garantit que une technique de mesure absolument non perturbative. De plus, les propriétés quantiques de l'hélium le rendent particulièrement bien adapté à la création de jets hautement monochromatiques indispensables aux expériences de diffusion [4].

## 2.3. Diffusion des atomes d'He par une surface

Toutes les expériences de diffusion sont basées sur le même principe. Un faisceau d'intensité $I_0$ de particules sondes est créé avec une énergie $E_i$ et un vecteur d'onde $\vec{k_i}$ (qui détermine sa direction). Ce faisceau est dirigé vers la surface de l'échantillon avec laquelle il interagit. Les particules émergentes, ayant un vecteur d'onde $\vec{k_f}$ et

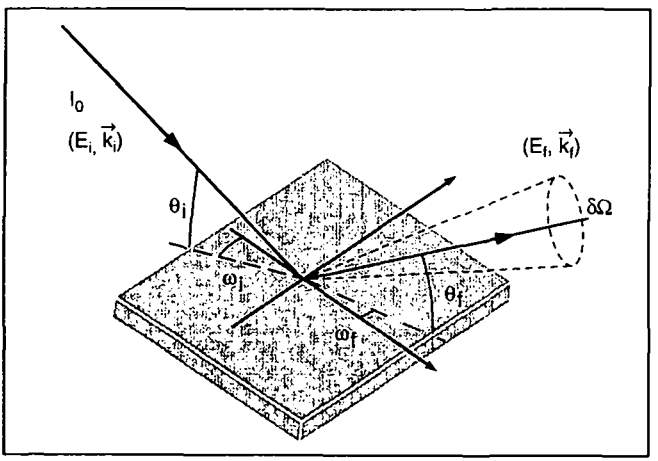



**fig. 2.1:** Schéma de principe d'une expérience de diffusion. $I_0$ est l'intensité incidente, $(E_i, \vec{k_i})$ l'énergie et le vecteur d'onde de l'onde incidente, $(E_f, \vec{k_f})$ l'énergie et le vecteur d'onde de l'onde diffusée et $\delta\Omega$ l'angle solide couvert par le détecteur.

une énergie $E_f$ sont recueillies dans un angle solide $\delta\Omega$. Le principe de l'expérience est illustré par la figure 2.1. Toute l'information que l'on peut recueillir dans une telle expérience est contenue dans la seule équation (2.1) ci-dessous.

$$\delta Z = I_0 \cdot \frac{d^2\sigma}{d\Omega\, dE_f} \cdot \delta\Omega\, \delta E_f \qquad (2.1)$$

$\delta Z$ représente le nombre de particules détectées dans l'angle solide $\delta\Omega$ et l'intervalle d'énergie $\delta E_f$ autour de $E_f$. La section efficace $\sigma$ porte toute l'information sur la surface. C'est une fonction qui dépend du transfert d'énergie $\Delta E = \hbar\cdot\omega = E_f - E_i$ et du transfert d'impulsion $\vec{Q} = \vec{k_f} - \vec{k_i}$.

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega\, dE_f} \approx S(\vec{Q}, \hbar\cdot\omega) \qquad (2.2)$$

Les équations (2.1) et (2.2) sont valables quelle que soit la nature des ondes

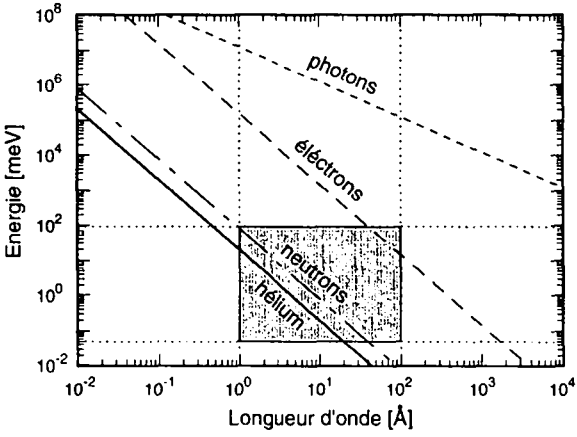



**fig. 2.2:** Courbes de dispersion $E(\lambda)$ pour diverses particules utilisées comme sondes dans l'étude des surfaces. les deux traits pointillés verticaux délimitent le domaine des dimensions intéressant la physique des surfaces. Les deux pointillés horizontaux délimitent le domaine d'énergie des excitations de surface. La zone ombrée est l'intersection des précédentes.

employées.

Pour obtenir des informations sur les différents phénomènes se déroulant sur la surface, il est important que les particules sondes possèdent les paramètres énergie $\hbar\omega$, temps $1/\omega$, et longueur $1/Q$ (longueur d'onde) correspondant au processus étudié. La figure 2.2 illustre cette condition. Sur le diagramme de dispersion $E(\lambda)$ des différentes particules sondes, des traits pointillés délimitent le domaine en énergie et le domaine en extension spatiale intéressants pour l'étude des surfaces. La

zone ombrée met en évidence l'intersection des deux domaines. Evidemment, les particules (électrons, neutrons et atomes: $E=\hbar^2 \cdot k^2/2m$) utilisées pour l'étude des surfaces correspondent en général bien à l'échelle des phénomènes tant en longueur qu'en énergie. Néanmoins, cette correspondance est totalement absente pour les ondes électromagnétiques ($E=\hbar c \cdot k$). Les atomes (hélium), par contre, s'inscrivent parfaitement dans le domaine ombré.

Si il n'y a ni gain ni perte d'énergie pendant l'interaction avec la surface ($E_f = E_i$ et donc $\Delta E = 0$). On parle de diffusion élastique. Comme la longueur d'onde associée aux atomes d'hélium est comparable aux distances typiques sur la surface (quelques angströms), des interférences entres les ondes diffusées ont lieu. On observe des spectres de diffraction qui sont le reflet de la structure de la surface.

Au contraire, si $\Delta E \neq 0$, l'énergie transférée sert à la création ou à l'annihilation d'une excitation de la surface. Cette excitation se traduit par la présence, pour un $\vec{Q}$ donné et une énergie $E_i \pm \Delta E$, d'un pic dans l'intensité mesurée. La variation d'énergie $\Delta E$ et la projection du transfert d'impulsion sur la surface $Q_{//}$ sont égales à l'énergie et à l'impulsion portées par le phonon. L'équation (2.3) relie $\Delta E$ et $Q_{//}$ dans le cas d'une diffusion "in-plane" ($\vec{k_i}$ et $\vec{k_f}$ coplanaires).

$$\Delta E = E_i \cdot \left[ \left( \frac{\sin\theta_i + Q_{//}/k_i}{\sin\theta_f} \right)^2 - 1 \right] \qquad (2.3)$$

$\theta_i$ et $\theta_f$ sont les angles entre la normale à la surface de l'échantillon et les vecteurs $\vec{k_i}$ et $\vec{k_f}$. Ce type de mesure est la base de la spectrométrie des phonons. La possibilité d'effectuer les deux types de mesures, diffraction et perte d'énergie, avec un même instrument est l'un des grands avantages de la diffusion de l'hélium.

## 2.4. Calcul des figures de diffraction

Le calcul exact des spectres de diffraction nécessiterait de connaître précisément le potentiel d'interaction entre les atomes d'hélium et la surface. Il faudrait ensuite résoudre l'équation de Schrödinger correspondante. En général, l'équation de

Schrödinger ne peut pas être résolue de manière exacte et le potentiel est difficile à déterminer. De nombreux travaux proposent des méthodes approchées de calcul des potentiels et de résolution. A titre documentaire, une liste non exhaustive est donnée en référence [5-16].

Une connaissance aussi approfondie n'est pas toujours nécessaire. Dans de nombreux cas, il est suffisant de remplacer la forme réelle du potentiel par une forme simple. La plus utilisée et la plus aisée à employer est le potentiel "Hard Wall" (HW). Le potentiel est nul à l'extérieur de la surface et infini à l'intérieur du solide. Si z est la coordonnée perpendiculaire à la surface et xy est le plan moyen de celle-ci, on peut écrire:

$$V(x,y,z)=\begin{cases} 0 & \text{si} \quad z > \zeta(x,y) \\ \infty & \text{si} \quad z \leq \zeta(x,y) \end{cases} \tag{2.4}$$

La fonction $\zeta(x,y)$ est la fonction de corrugation. Elle contient l'information sur la structure de la surface. Elle reproduit approximativement la densité des électrons de valence de la surface [8]. Le lieu $z=\zeta(x,y)$ se situe quelques angströms devant la surface. Il correspond approximativement au point de rebroussement des atomes dans une description de la trajectoire par la mécanique classique et dépend de l'énergie des atomes d'hélium incidents [7].

La fonction $\zeta(x,y)$ peut facilement être introduite, par exemple, dans l'approximation eikonale. L'amplitude diffractée S est alors donnée par [7]:

$$S= P \cdot J \tag{2.5}$$

où P est un préfacteur qui dépend de la géométrie de diffusion

$$P= \frac{1+\cos\theta_i \cdot \cos\theta_f - \sin\theta_i \cdot \sin\theta_f \cdot \cos(\omega_i - \omega_f)}{\cos\theta_f \cdot (\cos\theta_i + \cos\theta_f)} \tag{2.6}$$

avec $(\theta_i, \omega_i)$ et $(\theta_f, \omega_f)$ les angles décrivant la direction d'incidence et de détection et

$$J = \int_C \frac{d^2\vec{R}}{A_c} \cdot \exp\left\{ -i \cdot \left[ Q_z \cdot \zeta(\vec{R}) + \vec{Q}_{//} \cdot \vec{R} \right] \right\} \qquad (2.7)$$

avec C la cellule unité, $A_c$ sa surface, $\vec{R}$ le vecteur lieu dans le plan xy, $Q_z$ la composante perpendiculaire et $\vec{Q}_{//}$ le vecteur dans le plan xy du transfert d'impulsion.

L'équation d'eikonale est une approximation au premier ordre. C'est-à-dire qu'elle ne tient pas compte des phénomènes de diffusion multiple. Elle n'est en principe valable que pour des surfaces peu corruguées et des angles de diffusion relativement petits. Elle est équivalente à l'expression de Kirchhoff en optique classique. Dans certains cas, elle peut être étendue en tenant compte par exemple des effets d'ombre.

Dans les cas les plus simples, elle peut être résolue de manière analytique. Dans d'autres cas, si la fonction de corrugation possède une structure périodique ou une symétrie particulière, elle peut être développée en série de Fourier ou dans une autre base. Un grand avantage de la formule d'eikonale (HW) est de se prêter facilement aux calculs numériques.

Malgré l'apparente simplicité du modèle, les prédictions de la formule d'eikonale sont souvent excellentes même pour des surfaces relativement tourmentées. Elle a été appliquée à des cas très disparates avec succès, depuis des années, dans de nombreuses variantes. Des exemples peuvent être trouvés dans [8] ou dans les références de [7].

## 2.5. Instrumentation

Tous les instruments utilisant la diffusion de l'hélium ont la même structure de base: une source, une chambre de travail et un module d'analyse en énergie et de détection. Pour permettre l'accès aux différentes géométries de diffusion, ces trois éléments peuvent avoir des degrés de liberté (rotations) plus ou moins nombreux. L'ensemble de l'installation doit être sous ultravide pour que les atomes d'hélium ne soient pas diffusés par le gaz résiduel, pour garantir la propreté de l'échantillon et pour limiter le bruit de fond dans le détecteur.

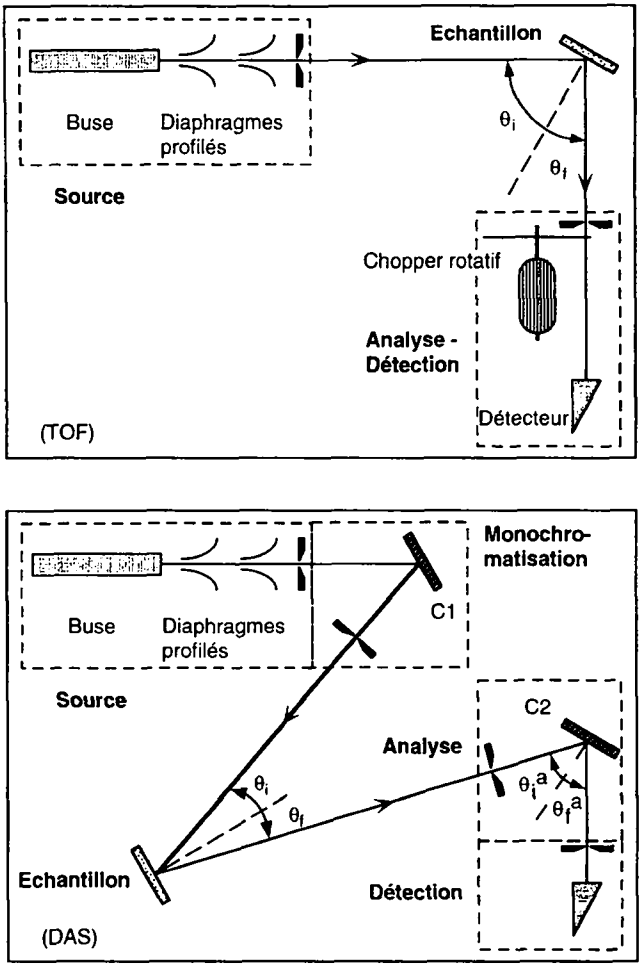



**fig. 2.3:** Schémas de principe des deux types de spectromètres à diffusion de l'hélium. En haut, un spectromètre à temps de vol typique. en bas un spectromètre à triple cristal, à analyse de l'énergie par diffraction. Le cristal C1 est le monochromateur et le cristal C2 l'analyseur.(Voir texte)

On distingue deux catégories de spectromètres, les spectromètres à temps de vol (TOF: Time Of Flight spectrometer) et les spectromètres à analyse de l'énergie par diffraction (DAS: Diffractive Analysis Spectrometer). Cette dernière catégorie est représentée actuellement, à notre connaissance, exclusivement par l'appareil que H. Schief et moi-même avons conçu, développé et construit pendant ce travail d'après l'idée proposée par K. Kuhnke et al. [17]. La figure 2.3 représente schématiquement les deux types d'appareils. Ils seront décrits et comparés dans les paragraphes suivants.

## 2.5.1. Spectromètre à temps de vol

Les meilleurs spectromètres à diffusion d'hélium existants sont basés sur le principe de la mesure de l'énergie par temps de vol (TOF) [18]. Cette technologie a atteint sa pleine maturité et voit son développement futur empêché par des limitations apparemment insurmontables [19].

Chaque élément de l'appareil sera décrit dans un paragraphe séparé. L'accent sera placé sur ses performances et les limitations de chaque élément, en prévision d'une comparaison avec le spectromètre DAS.

### La source

Les sources employées actuellement sont en général du type à expansion supersonique [20-23].Une cellule contient du gaz (hélium) sous haute pression (20-400bar). Ce gaz est détendu à travers un orifice (10-50μ), la buse, dans une chambre à vide. Le coeur du jet est sélectionné a travers un ou deux diaphragmes profilés ( cf. figure 2.3) de façon a créer un faisceau très directionnel d'atomes sans interactions mutuels. Ce faisceau est ensuite collimaté à travers un dernier diaphragme qui en fixe la direction et la divergence exacte. Chaque diaphragme sépare des chambres servant d'étages de pompage différentiel pour éliminer les atomes écartés du faisceau. En variant la pression et la température de stagnation dans la cellule, il est possible d'obtenir des faisceaux ayant une énergie comprise entre 2 et 170 meV [4]

Les propriétés quantiques de l'hélium et les faibles interactions entre atomes permettent d'obtenir des énergies du faisceau très basses et des températures internes de l'ordre de 1mK, résultant en une distribution très étroite de l''énergie des atomes dans le faisceau [23-26]. Ce type de source permet d'obtenir des faisceaux très intenses ($10^{19}$ at/s·sr) [27] et bien monochromatisés ($\Delta\lambda/\lambda \approx 1\%$, $\Delta E/E \approx 2\%$) [28]. D'autres molécules ou éléments peuvent également être employés dans des buts particuliers [29, 30].

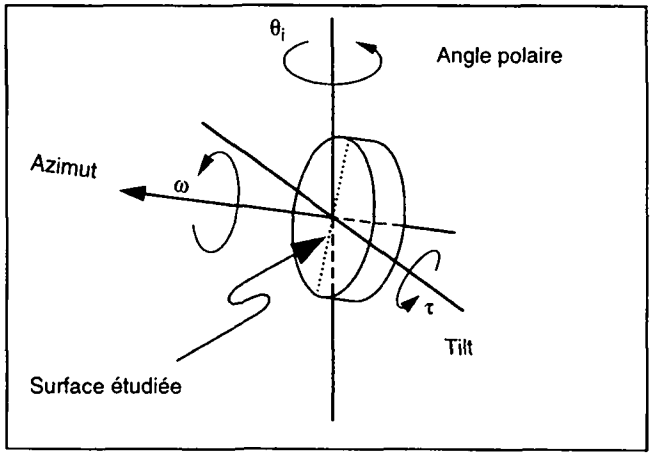



fig. 2.4.: Représentation schématique des trois degrés de liberté principaux d'un manipulateur pour la diffusion de l'hélium permettant d'orienter la surface de l'échantillon.

Il est en principe possible d'améliorer la qualité du faisceau en utilisant une buse à jet pulsé [24, 25]. L'intensité peut ainsi être multipliée par 1000 et la monochromaticité par un facteur 10. Cependant, cette technique est très délicate à mettre en oeuvre.

### La chambre de travail

La chambre de mesure ne présente aucune disposition particulière différant des autres enceintes UHV pour l'étude des surfaces. En général, elle est équipée d'appareils de mesure complémentaires tels que LEED, spectromètre Auger ou spectromètre de masse.

L'échantillon est monté sur un manipulateur permettant d'orienter la surface par rapport au faisceau incident. Le manipulateur équipant notre instument [18] possède par exemple trois degrés de liberté principaux, décrits dans la figure 2.4: l'angle polaire $\theta_i$, l'azimut $\omega$ et le tilt (inclinaison) $\tau$. Si l'instrument permet la rotation du détecteur autour du même centre, toutes les géométries de diffusion "in-plane" ($\vec{k_i}$ et $\vec{k_f}$ dans le même plan) peuvent être atteintes.

Un grand avantage de la diffusion de l'hélium est d'offrir une surface complètement libre de tout instrument. On peut ainsi réaliser toutes sortes de dépositions, de manipulations ou mesures de la surface simultanément à la mesure de diffusion de l'hélium. Le manipulateur permet en général également de chauffer et refroidir l'échantillon pendant la mesure et pendant la préparation de la surface sur une gamme très large de températures (25 à 1400K pour notre instrument).

### L'analyse et la détection

C'est au niveau de l'analyse et de la détection que les spectromètres à temps de vol (TOF) et à analyse par diffraction (DAS) diffèrent fondamentalement. Le principe de l'analyse de l'énergie par temps de vol est simple. Il s'agit en fait d'une mesure de vitesse.

Un disque en rotation à la fréquence $\nu$, muni de n fentes, le chopper (cf. figure 2.3), découpe le faisceau en impulsions. Une distance connue L sépare ce chopper de l'endroit où sont détectés les atomes d'hélium. En mesurant le temps d'arrivée t des atomes sur le détecteur, il est aisé de déterminer leur vitesse et donc leur énergie. La résolution en énergie dépend de la longueur L, de la durée des impulsions et de la résolution temporelle du détecteur [31].

La longueur L ne peut être augmentée indéfiniment. Elle est dans les appareils actuels de l'ordre de 1m [32]. Pour des distances plus grandes, des problèmes de construction se posent. Il devient par exemple difficile de conserver la mobilité de la partie de détection et de changer facilement la géométrie de diffusion (cf. figure 2.3).

Pour augmenter la résolution du spectromètre, il faudrait diminuer la durée des impulsions. Pour des raisons de stabilité mécanique, il n'est pas possible d'augmenter sensiblement la vitesse de rotation ou réduire la largeur des fentes. Toute amélioration se ferait au détriment de l'intensité transmise.

Le dernier élément entrant dans la détermination de la résolution en énergie est la résolution temporelle du détecteur. La plupart des détecteurs utilisés sont basés sur la ionisation des atomes d'hélium par bombardement électronique. Les atomes traversent une zone d'ionisation puis sont extraits par une optique électrostatique. Les ions créés traversent un filtre de masse pour éliminer le gaz résiduel ionisé et sont détectés dans un multiplicateur d'électrons. La résolution temporelle diminue si la longueur de la région d'ionisation augmente. L'efficacité de ionisation est donc drastiquement limitée par cette contrainte. Les meilleurs détecteurs ne dépassent pas une efficacité de détection d'un atome sur $10^5$ pour une résolution de 2μs [31, 33]. Une amélioration de la résolution temporelle est difficilement envisageable sans compromettre l'efficacité de détection.

De ce qui précède, il résulte que la technique TOF peut difficilement être améliorée de façon décisive. Il est important de noter que la fonction analyse et la fonction détection sont fortement liées dans ce type d'instrument. Les deux fonctions relèvent du même système. Toute amélioration de l'une se fera au détriment de l'autre.

### 2.5.2. Spectromètre à analyse par diffraction (DAS)

Les idées de base de ce type d'instrument sont très anciennes, mais leur formulation moderne est très récente [17]. On peut les reconduire aux expériences historiques de Stern et de ses collaborateurs au début du siècle [34-37]. Dans ces expériences remarquables, ils ont démontré la réflexion et la diffraction des atomes par une

surface cristalline. Grâce à ces expériences, la dualité onde-particule des atomes a pu être démontrée. De plus, ils ont utilisé la diffraction pour monochromatiser un jet effusif d'atomes [37], c'est-à-dire sélectionner des atomes selon leur énergie. Tous les éléments de la futur technique d'étude des surfaces par la diffusion de l'hélium étaient déjà réunis.

La technique de sélection des atomes en énergie par diffraction est tombée ensuite dans l'oubli pendant des décennies. Lorsque, dans les années septante, l'étude des surfaces par diffusion de l'hélium fut développée, on employa quelque temps la diffraction par des surfaces cristallines très corruguées (LiF) pour l'analyse spectrométrique des atomes diffusés [38]. Mais cette technique fut rapidement supplantée par les instruments TOF, plus performants. Le problème résidait dans le grand nombre de pics de diffraction produits par les surfaces utilisées, entraînant une perte considérable d'intensité.

Il faut attendre le début des années nonante et la proposition [17] d'employer une surface présentant une structure analogue aux réseaux échelette employés en optique [39] pour trouver une solution au problème de l'intensité. La structure en échelette concentre toute l'intensité diffractée dans un seul pic hautement dispersif. Cette structure survient naturellement sur les surfaces vicinales des métaux[40]. L'appareil présenté dans le prochain chapitre est la première application de ce type de surface. Les propriétés de ces surfaces en échelettes seront discutées plus en détail dans les chapitres 4, 5 et 6.

Excepté la partie d'analyse en énergie et de détection, le spectromètre DAS ne diffère guère des spectromètres TOF. La chambre de travail est identique et la source employée dans les spectromètres TOF peut être reprise telle quelle. Mais en outre, une fois la technique de sélection en énergie par diffraction maîtrisée, le même principe peut être employé pour un monochromateur actif situé entre la source et l'échantillon (cf. figure 2.3) sans perte importante d'intensité. De plus, puisque contrairement aux mesures de temps de vol, de longues distances ne sont plus nécessaires, il est possible de construire des instruments beaucoup plus compacts.

Il est important de noter que dans les spectromètres DAS l'analyse et la détection sont totalement découplées. Les deux fonctions peuvent être améliorées indépendamment. Au contraire des spectromètres TOF, l'optimisation de l'une ne nuit pas à l'autre.

### Analyse

Le principe est semblable à celui utilisé dans les spectromètres optiques ou rayons-X. La disposition générale d'un spectromètre muni d'un monochromateur et d'un analyseur utilisant la sélection par diffraction est présentée dans la figure 2.3. Le détail du principe de fonctionnement est illustré par la figure 2.5.

Les atomes pénètrent dans la chambre de l'analyseur par un diaphragme D1 et vont frapper un réseau de diffraction C. Ce réseau est, dans notre cas, la surface vicinale (997) du platine. Le réseau agit comme élément dispersif. Pour chaque ordre de diffraction n, les atomes sont séparés spatialement, selon leur énergie (i.e. leur longueur d'onde). En changeant l'angle d'incidence $\theta_i^a$ sur le cristal d'analyse et l'angle de détection $\theta_f^a$, on sélectionne un ordre de diffraction donné et une longueur d'onde à l'intérieur de cet ordre (cf. figure 2.5). La célèbre relation de Bragg (2.8) fournit la relation entre la géométrie de diffusion et la longueur d'onde sélectionnée pour un réseau plan de période d:

$$n\lambda = d\cdot( \sin\theta_f^a - \sin\theta_i^a ) \qquad (2.8)$$

Seul l'ordre zéro n'est pas dispersif et ne permet pas de sélection en énergie. La répartition de l'intensité entre les ordres de diffraction est dictée par la structure interne du motif élémentaire du réseau (voir chapitre 4, facteur de forme).

Le pouvoir de résolution d'un tel dispositif n'est dicté que par la périodicité du réseau, la mosaïque du cristal et des considérations géométriques [28]. Ces contraintes géométriques comprennent la largeur des fentes D1 et D2, la divergence du faisceau entrant, la dimension de la tache "éclairée" sur le cristal et la précision des mouvements. On peut faire une estimation de la résolution en énergie par dérivation de (2.8).

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = \cos\theta_f \cdot \frac{d}{n\lambda} \cdot \delta\theta_f \qquad (2.9)$$

$\delta\theta_f$ est l'ouverture angulaire du diaphragme D2. Pour d≈ 20Å, λ≈ 1Å, n=4 et $\theta_f \approx 45°$, soit des valeurs proches de celles employées dans notre instrument, il faut une ouverture $\delta\theta_f$ inférieure à 0.15°pour obtenir une résolution $\Delta\lambda/\lambda \approx 1\%$, comparable à celle des spectromètres TOF. Une analyse détaillée de cette

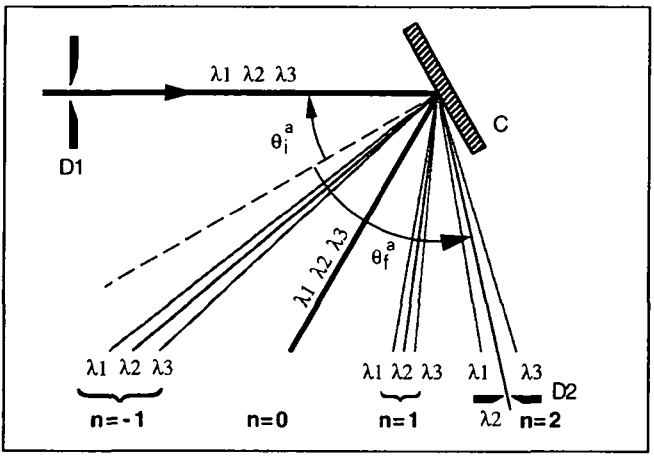



**fig. 2.5:** Représentation schématique du principe d'analyse de l'énergie (longueur d'onde)par diffraction. Un faisceau polychromatique contenant trois longueurs d'onde entre à travers D1. Il est diffracté sur la surface du cristal C et λ2 est sélectionnée par le diaphragme D2. Quelques ordres de diffraction sont dessinés à titre illustratif.

problématique est présentée dans [28]. Les contraintes étant purement géométriques, il n'y a pas d'obstacle majeur à augmenter d'au moins un ordre de grandeur la résolution.

L'intensité transmise par le dispositif d'analyse dépend essentiellement de la réflectivité de la surface. Pour notre cristal, le Pt(997), elle peut atteindre les 20% [41]. Elle dépend également de l'ouverture des diaphragmes, c'est-à-dire de la

résolution en énergie. Mais dans ce cas, la diminution de l'ouverture des diaphragmes entraîne une augmentation de la résolution en impulsion ($\Delta\theta_f$) sur l'échantillon qui est en général avantageuse, voire nécessaire.

### Détection

Le système de détection peut être identique à celui décrit pour le spectromètre TOF, basé sur la détection des atomes ionisés. Mais il n'est plus nécessaire pour assurer une bonne résolution temporelle de sacrifier l'efficacité. Pour le nouveau type d'appareil, le détecteur peut être optimisé afin de maximaliser l'efficacité. De plus, la partie analyse et la partie détection sont découplées. Il est ainsi possible d'agrandir la région d'ionisation et d'optimiser les paramètres et atteindre une efficacité d'au moins $10^{-4}$ [33]. De plus, en employant un dispositif dérivé du principe de Stern-Pirani, il est possible de gagner encore un facteur dix en efficacité. Un tel dispositif a été construit dans notre groupe par M. Blanc et sera bientôt monté sur l'appareillage [42].

## 2.6. Résolution angulaire et largeur de transfert d'un instrument réel

Jusqu'à présent, nous n'avons considéré que des expériences de diffusion avec un instrument idéal. Tant dans l'approximation eikonale, présentée dans la section 2.4, que dans l'équation (2.9), par exemple, nous avons implicitement admis que la divergence du faisceau primaire était nulle et que la dimension de la tache "éclairée" sur l'échantillon était négligeable. Dans un instrument réel, ce n'est naturellement pas le cas.

Les caractéristiques de la source, sa divergence $\delta_s$ et la distribution en énergie des atomes $\Delta E/E$, la géométrie de diffusion ($\theta_i$, $\theta_f$), la dimension de la tache sur la surface et la dimension $d_d$ du diaphragme de détection provoquent un élargissement des pics dans les mesures de diffusion. Ainsi, un pic qui dans un instrument idéal

aurait la forme d'une fonction de Dirac aura en réalité une largeur $\Delta\theta_f$. Cette largeur minimale des pics observés est désignée ici sous le terme de résolution angulaire.

L'estimation de la résolution angulaire pour la diffusion "in-plane" peut être calculée avec les expressions établies par G. Comsa [32, 43], les dimensions intervenant dans le calcul étant définies dans la figure 2.6. Elle peut être divisée en deux termes: $\Delta_g\theta_f$ et $\Delta_E\theta_f$. Le premier tient compte des effets purement géométriques:

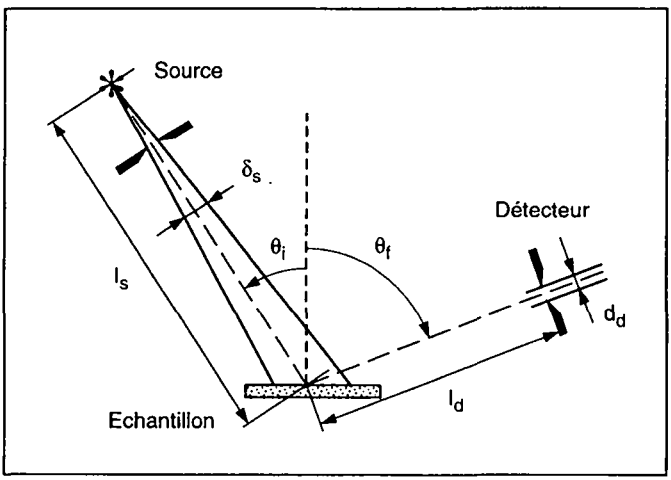



**fig. 2.6.:** Schéma définissant les grandeurs utilisées dans (2.10) à (2.13)

$$\Delta_g\theta_f = \sqrt{\left(\frac{\cos\theta_i}{\cos\theta_f}\cdot\delta_s + \frac{\cos\theta_f}{\cos\theta_i}\cdot\frac{l_s}{l_d}\cdot\delta_s\right)^2 + \left(\frac{d_d}{l_d}\right)^2} \qquad (2.10)$$

Le deuxième terme prend en compte un élargissement ultérieur des pics de diffraction dû à la dispersion en énergie des atomes du faisceau primaire. Il s'agit en fait d'une nouvelle formulation de (2.9):

$$\Delta_E\theta_f = \frac{1}{2}\cdot\left|\frac{\sin\theta_f - \sin\theta_i}{\cos\theta_f}\right|\cdot\frac{\Delta E}{E} \tag{2.11}$$

La résolution angulaire totale s'écrit alors:

$$\Delta\theta_f = \sqrt{\left(\Delta_g\theta_f\right)^2 + \left(\Delta_E\theta_f\right)^2} \tag{2.12}$$

L'une des conséquence de cette résolution angulaire finie est l'impossibilité de résoudre deux pics ayant un écart angulaire beaucoup plus petite que $\Delta\theta_f$. Cet écart angulaire est une distance dans l'espace réciproque. Il correspond à une distance w de l'espace réel, sur la surface. Deux points sur la surface séparés d'une distance beaucoup plus grande que w additionneront leurs ondes diffractées de façon incohérente, c'est-à-dire en sommant les intensités et non les amplitudes. w est appelée la largeur de transfert de l'instrument. Elle est reliée a la résolution angulaire par:

$$w \approx \frac{\lambda}{\cos\theta_f\Delta\theta_f} \tag{2.13}$$

Une discussion détaillée de l'interprétation de la largeur de transfert peut être trouvée dans l'article original de G. Comsa [43].

## 2.7. Synthèse

La diffusion de l'hélium est une méthode d'étude des surfaces d'une grande sensibilité et totalement non perturbative pour toutes les surfaces habiruellement étudiées. Elle fournit des informations qui ne peuvent souvent pas être obtenues par d'autres méthodes. La technologie actuelle, basée sur la spectrométrie par temps de vol, a atteint son apogée. Des développements ultérieurs semblent difficilement envisageables et seront de toute façon ardus.

L'analyse d'énergie par diffraction permettra un bond dans les performances des spectromètres. Une fois cette technique maîtrisée, elle pourra également être appliquée à la monochromatisation des faisceaux atomiques, comme dans les

premières expériences d'Estermann et Stern, améliorant ultérieurement les performances des spectromètres [28]. Ce type de réalisation est le premier pas vers des instruments utilisant une optique atomique active. La manipulation des faisceaux atomiques grâce aux propriétés des surfaces, en conjonction avec d'autres techniques de manipulation des faisceaux comme l'interaction avec des champs éléctromagnétiques ou des masques micro-usinés [44], ouvre la porte à de nouvelles applications encore à imaginer.

# 3. Dispositif expérimental

## 3.1. Introduction

L. de Broglie a dit: "...[pour le scientifique les] *appareils sont un moyen et non une fin* " [45]. Mais il est également vrai que la création de nouveaux appareils et techniques de mesure est indispensable au progrès de l'expérimentation. La conception et la construction de l'appareillage représentent une part importante de l'effort investi dans ce projet.

Ce chapitre est consacré à la description de l'appareillage. Le détail de la construction, des problèmes affrontés et des solutions apportées alourdirait trop le texte, c'est pourquoi nous nous contenterons de décrire les points pariculièrement importants ou originaux. Nous renvoyons à la littérature correspondante pour les autres éléments.

## 3.2. Objectifs du projet

Le point de départ du projet est l'énoncé du concept de spectromètre à analyse par diffraction (DAS: Diffracive Analysis Spectrometer) par Kuhnke et al. [17] la volonté d'avoir accès à une gamme étendue de géométries de diffusion. L'objectif n'était pas seulement de démontrer la faisabilité d'un tel spectromètre. Il s'agissait de créer une installation réellement opérationnelle, capable d'égaler dès sa conception les meilleures spectromètres actuels. Cette installation devait en outre pouvoir

évoluer vers une résolution en énergie beaucoup plus élevée que celle des spectromètres actuels.

Pour justifier le passage à la nouvelle technologie DAS, il fallait que le nouvel instrument tire pleinement parti des nouvelles possibilités offertes par celle-ci, comme par exemple les balayages à $\Delta E$ et Q constant [28]. Il était aussi impératif de pouvoir varier de façon totalement libre la géométrie de diffusion et souhaitable d'élargir les configurations accessibles aux très grands et très petits angles.

Un autre défi était lié à la présence dans l'installation d'un deuxième cristal comme analyseur. Il s'est agi de construire à côté de la chambre principale, une deuxième installation UHV complète, un deuxième diffractomètre aux caractéristiques comparables à celles des meilleurs appareils actuels. Dans ce sous-système, il fallait pouvoir varier tant l'angle d'incidence que l'angle total de diffusion sur ce deuxième cristal. De plus, il était indispensable de connaître la position absolue, angle d'incidence et angle de détection, de l'analyseur afin de pouvoir déterminer l'énergie sélectionnée. Enfin , il fallait trouver le moyen de maintenir la propreté de ce cristal pendant un temps suffisamment long pour que l'exploitation de la machine ne se résume pas à son simple entretien. Ce dernier point sera abordé au chapitre 4.

## 3.3. Concept général

La figure 3.1 montre une vue de profil de l'installation. On y retrouve la disposition générale déjà énoncée dans le chapitre 2: la source, la chambre de travail, l'analyse et la détection. Dans cette section, nous allons expliquer comment ces éléments s'articulent les uns par rapport aux autres. Dans les sections ultérieures, le fonctionnement des divers éléments sera détaillé. Cette description nous permettra de mettre en évidence les nouvelles possibilités de mesures offertes par l'installation.

La chambre de travail est supportée par une tourelle centrale qui détermine l'axe principal de l'appareillage. La source, à gauche sur le dessin, est immobile par

rapport au sol. Elle doit être alignée de façon à ce que le jet d'hélium passe par l'axe principal.

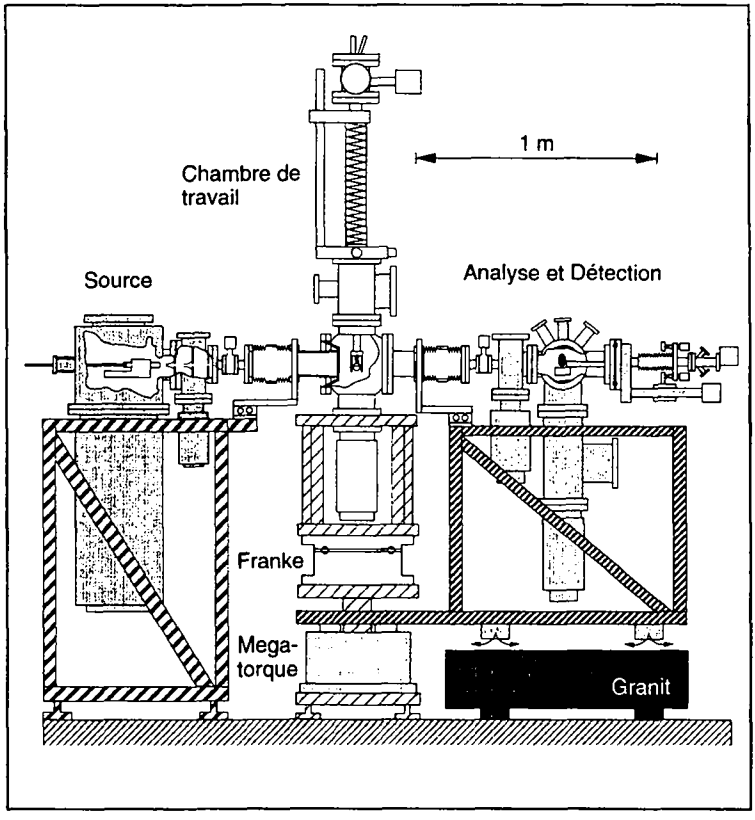



**fig. 3.1:** Ecorché de l'installation vue de profil, représentation schématique. On distingue en divers niveaux de gris les trois éléments de base: la source, la chambre de travail et l'analyse-détection. A travers les écorchés on note les organes principaux: buse, échantillon et analyseur. Le détecteur est caché derrière l'analyseur (cf. figure 3.2)

A droite sur le dessin, se trouve le module d'analyse et de détection. En pratique, un diffractomètre indépendant. Il sera décrit dans les sections 3.6 et 3.7. Ce module est

fixé sur un bâti rigide, lui-même flottant au moyen de coussins d'air au-dessus d'un granit micropoli. Ce dispositif à coussins d'air lui permet de tourner librement autour de l'axe principal de l'installation avec un minimum de frictions ce qui, en conjonction avec le moteur Megatorque™ dont nous parlons ci-après, permet d'atteindre la précision de $6 \cdot 10^{-4}$ °.

La tourelle de la chambre de travail est construite au-dessus de deux étages indépendants de rotation. Le premier est muni du moteur Megatorque™. Le second d'une table de rotation Franke™.

Le moteur Megatorque™ [46] provient directement de la robotique industrielle. Il ne comporte aucun mécanisme de réduction. La charge est couplée directement au rotor ce qui évite tout jeu mécanique. Le rotor est en même temps un appareil de mesure de la position. L'angle est déterminé de façon absolue par rapport à une référence interne fixe. L'électronique de réglage du moteur (algorithme PID) est capable d'atteindre une position quelconque et de la maintenir même en présence d'une perturbation extérieure. Le moteur Megatorque™ est chargé de varier l'angle total de diffusion par rotation du module d'analyse et détection. La précision du mouvement et du positionnement absolu est supérieure à 0.003° [28].

La table de rotation Franke™ [47] est du type conventionnel. Des questions de sécurité ont dicté ce choix. Au contraire du moteur Megatorque™, la table conserve en effet sa position même en l'absence du couple fourni par le moteur. En outre, si deux moteurs à réglage actif PID étaient présents, ils pourraient entrer en couplage résonnant, induisant des mouvements chaotiques de forte amplitude. La chambre de travail est montée sur la table de rotation grâce à un bâti massif. La précision de la rotation est de 0.01° [47]. Cette rotation a deux fonctions. D'une part, vu sa précision beaucoup plus grande que celle du manipulateur, elle est employée comme moyen usuel de varier l'angle d'incidence. D'autre part, elle est indispensable, comme nous l'expliquons ci-dessous, pour atteindre tout le domaine angulaire balayable par le module d'analyse et détection.

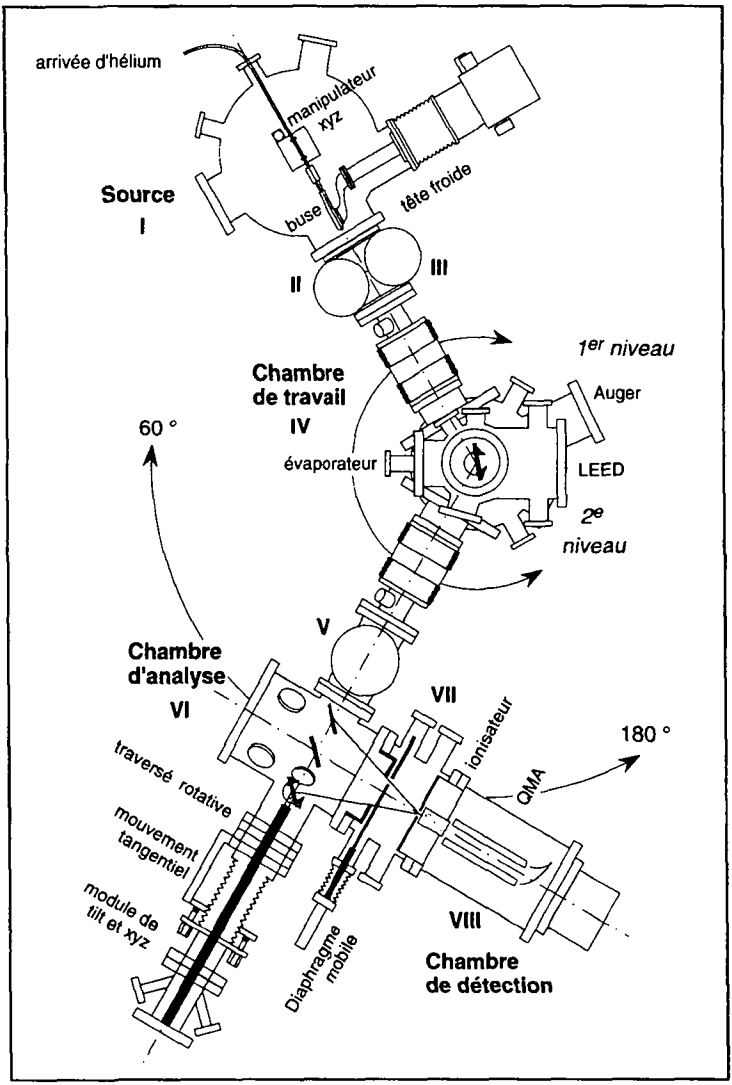



**fig. 3.2:** vue schématique en plan de l'installation. Le cheminement des atomes d'hélium est symbolisé par le traitillé. Les flèches illustrent l'extension des mouvements permettant de varier la géométrie de diffusion. Le cristal analyseur est dessiné en trois positions différentes pour illustrer son mouvement tangentiel. **(I)** Source **(IV)** Chambre de travail **(VI)** Chambre d'analyse **(VIII)** Chambre du détecteur **(II, III, V, VII)** Etages de pompage différentiel.

La chambre de travail est liée à la source et au module d'analyse et détection par des membranes métalliques souples. Etant donné le mouvement complexe que ces membranes doivent effectuer pour suivre la rotation, elles sont assistés par un moteur pas à pas, synchronisé par ordinateur avec la rotation de la table Franke™. Les membranes autorisent une rotation de la tourelle par rapport à la source de ± 30.5° et une rotation de ± 30.5° du module d'analyse et détection par rapport à la tourelle. La position neutre étant de 120°, on peut varier, en combinant ces deux

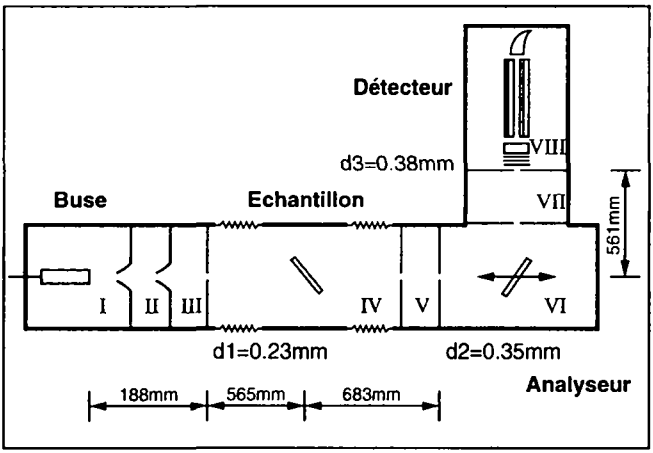



**fig. 3.3:** Schéma décrivant la succession des chambres de pompage (cf. figure 3.2). Les diaphragmes déterminants pour les performances du spectromètre sont également mentionnés. Les éléments désignés servent de repère. La double flèche symbolise le mouvement tangentiel de l'analyseur.

mouvements, l'angle total de diffusion entre 59° et 181°. La figure 3.2 présente une vue en plan de l'installation sur laquelle les différents mouvements sont plus facilement lisibles. Le choix de l'angle d'incidence est totalement libre grâce au manipulateur auquel est fixé l'échantillon et dont nous reparlerons plus loin.

Quand l'installation est configurée pour un angle total de 180°, il suffit de remonter le manipulateur de l'échantillon pour mesurer le faisceau provenant directement de la

source. Cette particularité, unique pour un instrument à haute résolution, permet de réaliser des mesures de réfléctivité absolue des surfaces [28]. Elle permet de mesurer le profil exact du faisceau pour, par exemple, déconvoluer les mesures. La position du maximum fournit en outre la référence pour la mesure absolue de l'angle total de diffusion.

Il faut aussi rappeler que toute l'installation doit être parfaitement alignée pour assurer la précision des mesures. Tous les axes doivent être concourants. Tous les

| Chambre | | pompe principale | pression de base [mbar] | pression de travail [mbar] |
|---|---|---|---|---|
| I | **Source** | diffusion+root | $10^{-7}$ | $\leq 5 \cdot 10^{-4}$ |
| II | **ét. pomp. diff.** | turbo | $5 \cdot 10^{-8}$ | $\leq 5 \cdot 10^{-7}$ |
| III | **ét. pomp. diff.** | turbo | $5 \cdot 10^{-9}$ | $\leq 10^{-8}$ |
| IV | **ch. de travail** | turbo mag.+ boost | $10^{-10}$ | $10^{-10}$-$10^{-4}$ |
| V | **ét. pomp. diff.** | turbo | $10^{-10}$ | $\leq 10^{-9}$ |
| VI | **ch. d'analyse** | turbo mag.+ boost | $10^{-10}$ | $10^{-10}$-$10^{-6}$ |
| VII | **ét. pomp. diff.** | turbo | $10^{-10}$ | $\leq 10^{-9}$ |
| VIII | **ch. de détection** | turbo | $<10^{-10}$ | $<10^{-10}$ |

**tabl. 3.1.:** Tableau résumant les caractéristiques de pompage de l'installation. Toutes les pompes HV et UHV sont montés en série avec une pompe mécanique à palette, individuelle ($P_{min}$= $10^{-3}$-$10^{-2}$ mbar). Par boost, on entend une petite pompe turbomoléculaire servant à augmenter le rapport de compression.

éléments, y compris le granit, sont placés sur des supports réglables pour pouvoir ajuster leur hauteur et leur assiette (horizontalité).

Les chambres contenant les divers éléments actifs de l'instrument sont séparés les unes des autre par des étages de pompage différentiel. Ceci permet de diminuer le bruit de fond (≈30 c/s) provenant des atomes d'hélium écartés du faisceau mesuré et restants dans l'installation. On peut augmenter ainsi la dynamique des mesures. Cela permet aussi d'empêcher la contamination des chambres par les autres gaz résiduels

ou introduits volontairement dans les chambres voisines. La figure 3.3 et le tableau 3.1 résument les principales caractéristiques de pompage de l'installation.

Sur la même figure 3.3 on trouve la dimension des diaphragmes déterminants pour les performances du spectromètre. La distance entre l'extrémité de la buse et le diaphragme d1 est de 188mm. Le diaphragme d1 détermine la divergence du faisceau primaire qui est ainsi de 0.07° (angle total d'ouverture du cône). La distance entre d1 et l'échantillon est de 565mm. La section du faisceau a ainsi un diamètre de 0.9mm à l' endroit de l'échantillon. La distance entre le cristal et le diaphragme d2 vaut 683mm, soit une ouverture de 0.03° pour l'angle de détection $\theta_f$ (cf. figure 2.3). La distance entre d2 et l'analyseur peut varier entre 80mm et 180mm. La distance entre celui-ci et d3 est de 261mm. Les mouvements de l'analyseur seront décrits dans la section 3.6.

Pour terminer cette section traitant de la conception générale de l'installation, je voudrais résumer les points forts de celle-ci. L'instrument présente une grande latitude de choix de la géométrie de diffusion. Il permet de mesurer le faisceau primaire direct et donc de connaître la réflectivité absolue de la surface étudiée. L'angle total de diffusion est connu en valeur absolue. De ce fait, il est possible par une simple commande à travers l'ordinateur de retrouver une géométrie de diffusion particulière avec une reproductibilité et une précision inégalée. Les instruments préexistants ne permettaient que des mesures de position relative avec une précision environ cent fois inférieure. Un logiciel interactif d'acquisition hautement intégré permet un pilotage transparent de l'installation (voir section 3.8).

## 3.4. La Source

La source est du type continu à expansion supersonique [4, 21-23]. Le faisceau est créé par expansion de l'hélium à la sortie d'une buse. La pression de stagnation dans la buse peut aller jusqu'à 300bar. Cette pression est obtenue au moyen de la compression de gaz d'hélium ultra pur (Carbagaz™ 6.0) dans une pompe à

membrane. Tout le système pour le gaz haute pression utilise des éléments de la maison Nova Swiss™.

La buse est constituée d'un tube en acier inoxydable d'environ 10cm au bout duquel est soudé par faisceau électronique un diaphragme de microscope électronique ayant un orifice de 10µm. Il est facile, selon les besoins, de remplacer la buse par une autre possédant un autre diamètre d'orifice.

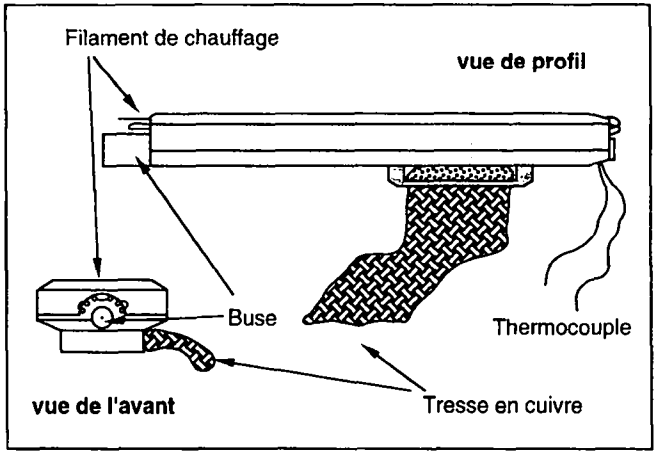



fig. 3.4: Schéma de la buse et de son cryostat. La buse est noyé dans le corps en cuivre du cryostat. On note sur l'un des flancs le filament de chauffage et sur l'autre côté la tresse souple en cuivre qui relie le cryostat à la tête froide.

La buse est noyée dans un cryostat en cuivre décrit dans la figure 3. 4. Comme on le voit sur la vue depuis l'avant, le cryostat est constitué de quatre pièces. D'un côté, une tresse en cuivre est fixée sur le flanc du cryostat. Cette tresse est reliée à une tête froide et assure le refroidissement de la buse. Noyé dans l'autre flanc du cryostat, un contre-chauffage permet de maintenir la température désirée.Une pièce cylindrique munie de six rainures et sa contre-pièce accueillent un filament isolé par six capillaires en céramique. Les deux flancs du cryostat sont vissés ensemble et

enserrent la buse. La température est mesurée par un thermocouple placé à l'avant, entre la buse et le cryostat.

La tête froide fait partie d'un système de refroidissement à hélium en circuit fermé Leybold RGD-510™ qui peut atteindre 15K. La buse, peut ainsi atteindre environ 50K. Elle ne peut dépasser les 360K car la tête froide contient des joints en indium. La température est déterminée par le contre-chauffage régulé à ±0.1K par un contrôleur PID lié au thermocouple.

La buse est placée en face de deux diaphragmes profilés (skimmers) successifs de diamètre 0.28mm et 0.2mm suivis d'un troisième diaphragme noté d1 sur la figure 3.3. Cette succession de diaphragmes détermine la direction du faisceau. Le diaphragme d1 détermine sa divergence qui est, comme nous l'avons déjà dit de 0.07°. Le positionnement de la buse est réalisé par une table xyz optique motorisée de Newport™.

## 3.5. L'enceinte de travail

La chambre de travail est construite sur deux niveaux. Le niveau inférieur correspond au plan du faisceau d'hélium. La chambre a la forme d'une sphère et contient l'essentiel de l'équipement (cf. figure 3.5). Pour les mesures de diffusion de l'hélium, l'échantillon est placé au centre de la sphère. Un canon à ion pour la préparation et un évaporateur à bombardement électronique pour les expériences de déposition sont dirigés vers la surface du cristal. Par rotation de l'angle polaire du cristal (cf. figure 2.4), on peut diriger la surface vers un spectromètre Auger. La sphère comprend aussi deux entrées indépendantes pour les gaz d'analyse. Divers hublots permettent l'alignement de l'installation et le contrôle visuel de l'échantillon.

Le niveau supérieur contient un diffractomètre à électrons lents (LEED) et un spectromètre de masse. Il dispose en outre de plusieurs flasques de réserve.

L'échantillon est monté sur un manipulateur multiaxes réalisé au KFA-Jülich (D) avec le Dr R. David. Le cristal peut effectuer les trois rotations: autour de l'axe polaire vertical, autour de l'axe azimutal et le tilt (inclinaison), décrites dans la figure 2.4 du chapitre 2. Les trois axes de rotation sont munis de moteurs pas à pas contrôlés par ordinateur. Le manipulateur est prévu pour des mesures de diffusion

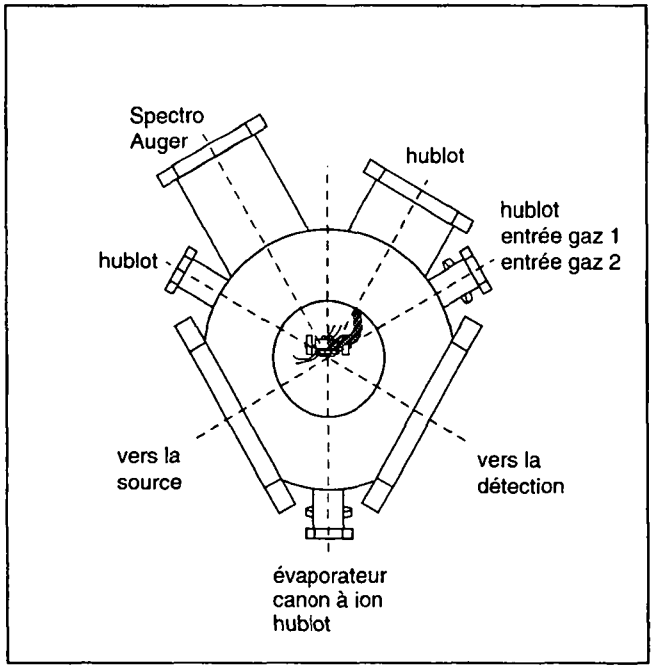



**fig. 3.5:** Schéma du niveau inférieur de l'enceinte de travail. L'utilisation de chaque flasque est mentionnée. Certaines flasques sont au dessus du plan du dessin et ne sont pas visibles.

"in plane" mais permet aussi certaines mesures "out of plane". Etant donné la très grande précision de la rotation de l'ensemble de la chambre de travail (0.01°), l'angle polaire du manipulateur n'est utilisé que pour des mouvements de grande amplitude permettant de changer l'orientation de la surface relativement à la chambre. Cette

méthode permet de choisir un angle d'incidence quelconque tout en conservant la grande précision de mesure.

Le manipulateur possède également trois axes de translation. Deux axes horizontaux sont utilisés pour centrer la surface sur l'axe principal du spectromètre. Un axe vertical permet de placer le cristal soit dans le plan de diffusion soit à la hauteur du LEED.

Le cristal a une forme en chapeau qui permet de dégager totalement la surface. Il est fixé sur un porte-échantilon en cuivre. Celui-ci est relié à un cryostat à flux d'hélium liquide situé dans l'axe du manipulateur par une tresse en cuivre. A l'arrière du cristal se trouve un chauffage à filament. Il peut fonctionner soit par simple rayonnement soit par bombardement d'électrons. La température de l'échantillon peut être variée entre 30K et 1400K. Elle est contrôlé par un contrôleur PID (Proportionnel, Intégral, différentiel), piloté par l'ordinateur, couplé à un thermocouple type K. L'échelle du contrôleur est précise à $\pm 0.1$K. La calibration est réalisée d'usine. Elle est contrôlée à haute température au moyen d'un pyromètre optique et à basse température avec l'azote liquide comme référence.

## 3.6. Le système d'analyse

Le système d'analyse est le coeur du spectromètre DAS. Le cristal employé est la surface Pt(997). Ses propriétés sont décrites dans les chapitres 4, 5 et 6. Cette surface agit sur les atomes d'hélium de manière analogue à un réseau échelette de l'optique classique sur les photons. Elle permet de sélectionner les atomes ayant une énergie donnée en les concentrant dans un seul pic de diffraction (cf. chapitre 5). La chambre d'analyse est munie d'un canon à ion pour la préparation de la surface et d'un système d'admission des gaz d'analyse. Ces derniers sont employés pour maintenir la surface propre pendant près d'une semaine grâce à un processus décrit au chapitre 4.

Le Pt(997) est monté sur un manipulateur tangentiel. Ce manipulateur possède sept degrés de liberté. Le deux principaux sont une rotation polaire $\theta_i^a$ de la surface du cristal autour de l'axe vertical et un mouvement de translation $z^a$ radialement par rapport à l'axe principal de la machine (cf. figure 3.2). Un autre sert à ajuster l'azimut de la surface. Les autres servent à aligner l'axe polaire et de translation par rapport à l'axe principal de la machine (axe de l'échantillon) et au plan de diffusion.

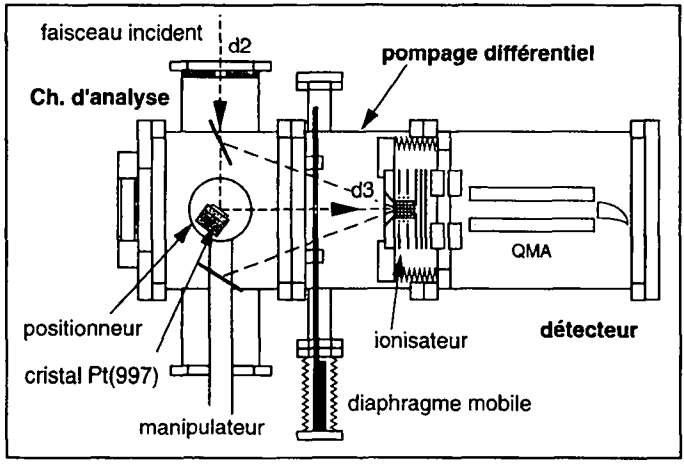



**fig. 3.6:** Schéma du système d'analyse et de détection. La désignation des diaphragmes correspond à celle de la figure 3.3. Le trajet du faisceau est symbolisé par les traitillés, trois configurations sont représentées.

Le porte-cristal est semblable à celui dans la chambre de travail mais ne possède pas de cryostat. La température peut ainsi être variée entre 300K environ et 1400K.

Pour pouvoir utiliser la surface Pt(997) comme analyseur, il est nécessaire de varier l'angle d'incidence sur le cristal $\theta_i^a$ et l'angle total de diffusion $(\theta_i^a+\theta_f^a)$. Une construction semblable à celle de la tourelle centrale aurait été complexe. Elle aurait fortement augmenté la taille de la machine. La solution adoptée est le mouvement

tangentiel du cristal d'analyse. Les diaphragmes d'entrée et de sortie de la chambre d'analyse sont fixes. La rotation polaire $\theta_1^a$ détermine l'angle d'incidence du faisceau. Le mouvement linéaire tangentiel $z^a$ détermine l'angle total de diffusion. La course $z^a$ du manipulateur étant de ±50mm par rapport à l'axe du détecteur et la distance entre le diaphragme d'entrée d3 du détecteur étant de 261mm, l'angle total peut varier entre 79°et 100°. La configuration actuelle ne permet pas de couvrir toutes les plages d'énergie. Dans un futur proche, des modification de la chambre d'analyse permettrons d'étendre ce domaine et de palier à cet inconvénient.

Comme nous l'avons déjà signalé, la précision des mouvements est cruciale pour la résolution en énergie. C'est pourquoi les mouvements $\theta_1^a$ et $z^a$ sont équipée de positionneurs électro-optiques semblables à ceux équipant les machines-outils numériques. Pour le mouvement polaire, M. H. Schief a adapté le système de positionnement à une utilisation dans l'UHV [28]. Ainsi équipés, $\theta_1^a$ et $z^a$ ont une précision de 0.005° et de 0.01mm. La limite théorique du positionneur est de 0.00036°. En améliorant la méthode de transmission du mouvement, la précision peut donc encore être augmentée [28]. Avec la précision et la configuration actuelle la limite théorique pour la résolution est de 0.5% [28].

## 3.7. La détection

Le détecteur diffère très peu de ceux utilisés dans les appareils TOF [32, 33]. Le principe en a déjà été décrit au chapitre 2. La différence principale provient de la géométrie particulière de l'installation. Comme on le voit très bien sur la figure 3.6, le faisceau n'est pas toujours dirigé parallèlement à l'axe du détecteur. Pour palier cet inconvénient, le diaphragme d'entrée du détecteur d3 (0.38mm × 3.5mm) est placé exactement à l'entrée de la région d'ionisation, sur la première lentille électrostatique (appelée "repeller" dans la littérature [32]). De cette façon, le faisceau traverse toujours la région de ionisation.

Pour améliorer la dynamique de mesure de l'appareil et le rapport signal/bruit, Le détecteur est séparé de la chambre d'analyse par un étage de pompage différentiel.

Le diaphragme séparant cette enceinte de la chambre d'analyse est mobile. Il est astreint à suivre le mouvement de translation de l'analyseur pour éviter qu'il ne brise le faisceau d'atomes diffractés. Pour éviter des problèmes d'alignement la fente est assez large, 2mm. Dans un proche avenir, elle sera remplacée par une fente plus étroite. Le diaphragme sera alors équipé d'un positionneur identique à celui de l'analyseur pour garantir l'alignement.

Le rapport signal/bruit maximal du système d'analyse a été estimé pendant la phase de réglage de l'installation avec une surface Pt(111), en lieu du Pt(997), comme analyseur. Pour cela, le faisceau direct (dans la configuration 180° de l'installation principale) a été laissé pénétrer dans la chambre d'analyse. Il a été d'abord dirigé vers le détecteur par réflexion spéculaire sur le Pt(111), puis la mesure a été répétée avec un autre angle polaire de l'analyseur loin de la réflexion (et de la diffraction quoique négligeable). Le quotient des deux intensités mesurées et de $2 \cdot 10^4$. Cette valeur est excellente. Elle classe le système d'analyse au côtés des meilleurs diffractomètres actuels.

## 3.8. Le système d'acquisition

L'ordinateur employé pour piloter l'installation est une station de travail Hewlett-Packard Apollo 425™ travaillant sous UNIX™. La communication avec les instruments de l'installation est réalisée à travers une interface HPIB™ (IEEE488) et des interfaces sérielles RS232 liées à la station soit directement soit à travers un multiplexeur intégré. Pour les appareils possédant une interface analogique, la communication à lieu à travers un convertisseur analogique numérique et numérique analogique 12 et 16bits MAXUS™ sur bus HPIB™. Le logiciel d'acquisition et un certain nombre de programmes d'analyse sont écrits dans le langage icônifié HP-VEETEST™. Certaines routines sont écrites en C.

Il est difficile de décrire de façon plus approfondie le système d'acquisition. De plus, le langage VEETEST™ ne permet pas de présenter les programmes sous forme de listings. L'ensemble des programmes VEETEST™ représente environ 50MB sur

disque. Il est important de mentionner ici le rôle capital de la partie logiciel dans la conception d'une installation performante.

L'installation comporte 14 moteurs dont onze pilotés par ordinateur. Plusieurs d'entre eux doivent travailler de façon synchronisée et selon des algorithmes complexes. L'appareillage est dotée de trois contrôleurs de température, un compteur d'impulsions, des jauges interfacées, des positionneurs et divers autres appareils. Le pilotage serait impossible sans l'aide de l'ordinateur.

Le concept de base est, afin de décharger l'opérateur, l'intégration maximale et la transparence de la surface de travail. Celui-ci doit, autant que faire se peut, se préoccuper uniquement de l'aspect physique de la manipulation. L'aspect de gestion des instruments et des mouvements est normalement caché à l'utilisateur. Le concept s'étend également à la programmation future avec la création de librairies de modules dont les paramètres d'entrée et de sortie sont toujours des grandeurs physiques. Une attention particulière a été portée à la sécurité de l'installation tant du point de vue des erreurs de manipulations que des pannes.

La plupart des instruments sont autonomes. Les communications avec l'ordinateur sont ainsi limitées à l'envoi de commandes et à l'interrogation. La régulation étant indépendante, la sécurité est augmentée.

Un exemple de fichier de mesure est donné dans la figure 3.7. Il suit un protocole que M. Félix et moi avons mis au point pour faciliter l'échange de données et de programmes au sein de notre institut. Le fichier est du type ASCII ce qui permet une manipulation simple. Sa structure permet de l'adapter à tous les types de mesures, quel que soit le nombre de variables et de paramètres.

Des routines de transcriptions de ces fichiers ont été écrites pour Matlab™, Igor™ et d'autres logiciels de traitement de données.

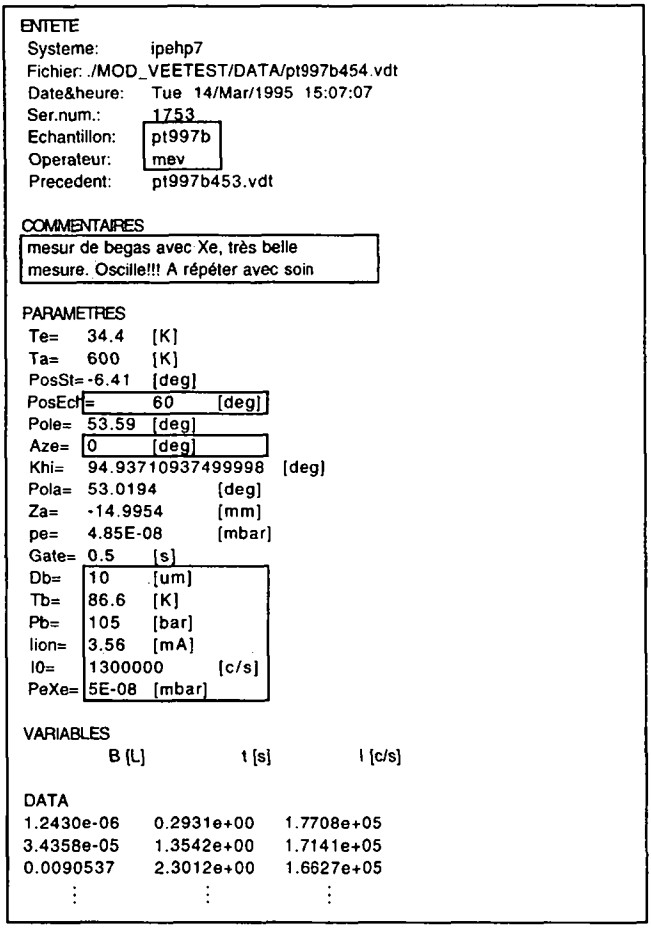



**fig. 3.7:** Exemple de fichier de mesure type. Le texte ombré correspond des valeurs que l'ordinateur ne peut pas lire sur les instruments Elles sont mémorisées dans des fichiers et sont proposées à l'opérateur pour être modifiées interactivement

Pour notre installation, nous avons pris le parti d'inscrire dans les fichiers sous la rubrique PARAMETRES, les valeurs concernant l'état de l'installation à la fin de chaque acquisition. Cette démarche est cohérente avec le choix d'une intégration et

d'un automatisation poussée de l'acquisition. La plus grande partie des valeurs enregistrées sont lues directement sur les instruments et ne nécessitent pas l'intervention de l'opérateur. Il est ainsi possible de sauvegarder une grande quantité d'informations qui peuvent se révéler importantes lors de l'analyse des mesures.

# 4. Expériences préliminaires

## 4.1. Introduction

Dans les chapitres précédents, nous avons présenté les principes de la diffusion d'hélium et décrit notre instrument. Nous présentons ici quelques expériences préliminaires importantes pour illustrer les performances et le mode de fonctionnement de l'appareillage, et plus spécifiquement de l'analyseur. Elles doivent permettre de mieux comprendre dans quelles conditions et avec quels moyens les études suivantes ont été réalisées.

En premier lieu, nous allons présenter les caractéristiques du faisceau primaire. Nous allons proposer une estimation de sa distribution en énergie par la méthode d'analyse diffractive. En second lieu, nous allons présenter deux exemples de mesures de diffraction sur le Pt(111) pour démontrer les qualités de l'analyseur. Finalement, nous allons discuter brièvement la méthode permettant de conserver la propreté de la surface de l'analyseur pendant une longue période.

## 4.2. Profil du faisceau

La figure 4.1 propose une mesure du faisceau primaire, provenant directement de la source. Pour réaliser cette mesure, l'angle total de diffusion sur l'échantillon est choisi comme étant 180°. Le cristal est ensuite retiré du plan du faisceau. La mesure est enregistrée en tournant le module d'analyse et détection autour de la position de

180°. La mesure permet d'illustrer trois points: la précision du mouvement de l'angle total de diffusion, la facilité de détermination de l'angle absolu et la divergence du faisceau.

La largeur du pic est liée à la divergence du faisceau, mais le centre de rotation du module d'analyse et détection ne correspond pas à la position de la source. La largeur observée du pic ne fournit pas directement la divergence du faisceau. Celle-ci peut être retrouvée grâce à quelques manipulations trigonométriques et aux

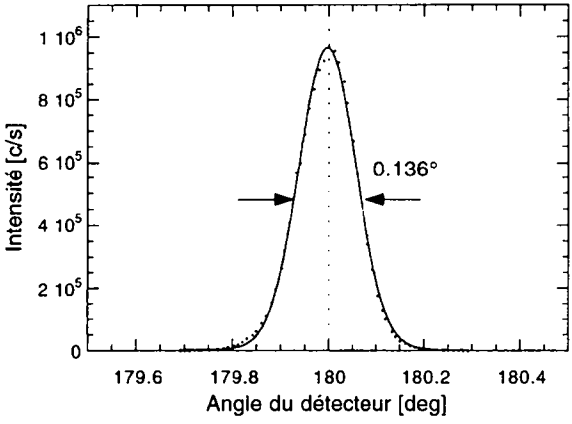



**fig. 4.1:** Profil du faisceau direct est obtenu par rotation de l'ensemble d'analyse et détection. Le trait continu représente un ajustement avec une gaussienne. La largeur à mi-hauteur est de 0.136° ce qui correspond à une divergence de 0.065° du faisceau (cf. texte).Les points de mesure sont presque parfaitement confondus avec la gaussienne

dimensions de l'appareil fournies au chapitre 2. La divergence calculée est de 0.065°. Elle correspond bien à la valeur de 0.07° donnée dans le même chapitre 2. Elle va déterminer la largeur minimale des pics que l'on peut observer dans une expérience de diffraction.

La position du maximum correspond exactement à 180°. La référence a été fixée une fois pour toutes lors de l'alignement initial de l'installation. Grâce au moteur

Megatorque™ décrit dans le chapitre 3, la position exacte peut être retrouvée des mois plus tard avec la précision déjà citée de 0.003°[28].

La densité des points de mesure indique la précision de la mesure. La référence [28] propose une analyse détaillée de la précision et de la reproductibilité du mouvement.

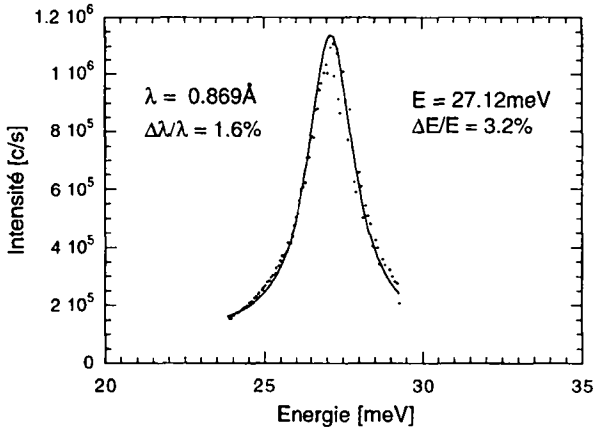



**fig. 4.2:** Spectre énergétique du faisceau primaire déterminé par une mesure standard avec le système d'analyse par diffraction. Le trait continu correspond à l'ajustement d'une lorentzienne. La mesure présente une largeur de distribution à mi-hauteur de $\Delta\lambda/\lambda = 1.6\%$

## 4.3. Distribution d'énergie dans le faisceau primaire

La figure 4.2 présente une mesure de la distribution d'énergie à l'intérieur du faisceau primaire. Cette mesure est réalisée avec le système d'analyse par diffraction. Elle illustre une mesure standard de ce type d'appareil. Le logiciel coordonne les

mouvements du manipulateur de façon à ce que la condition idéale (5.7), présentée dans le chapitre suivant, soit toujours satisfaite. Cette condition décrit la relation entre l'angle d'incidence, l'angle de détection et la longueur d'onde. Il suffit alors d'inverser cette équation pour connaître la longueur d'onde et donc l'énergie de chaque point de la mesure.

Ce type de mesure, balayant l'axe énergétique, est rendu possible grâce à la connaissance de la valeur absolue des angles d'incidence et de diffraction de l'analyseur. Cette connaissance est rendu possible par le module de positionnement développé par H. Schief pour notre instrument. Une description détaillée des mesures d'énergie est présentée dans [28].

## 4.4. Mesures de diffraction sur le Pt(111)

La surface Pt(111) a été employée dans le système d'analyse en énergie avant d'installer la surface Pt(997). Elle a permis de calibrer l'installation et d'ajuster les mouvements de l'analyseur. Les mesures présentées dans cette section ont été réalisées pendant cette période. Elles mettent en évidence les qualités du système d'analyse en tant que diffractomètre.

A nouveau, les mesures ont été réalisées en plaçant le module d'analyse et détection à 180° et en retirant l'échantillon du trajet du faisceau. Le faisceau incident pénètre ainsi directement dans la chambre d'analyse par le diaphragme d2 (cf. figure 3.3) avec une divergence de 0.014°. Les spectres sont enregistrés en variant uniquement la position et l'orientation de l'analyseur

### diffraction du Pt(111) propre

Le Pt(111) est une surface métallique compacte. Sa corrugation vue par les atomes d'hélium est inférieure à 0.01Å [8], extrêmement faible.Pour les atomes d'hélium, cette surface agit comme un miroir presque parfait. L'intensité des pics de diffraction est $10^{-4}$ fois celle du spéculaire. La figure 4.3 illustre la mesure d'un pic de diffraction. Le facteur d'échelle entre le pic spéculaire, en bas à droite de la figure, et

le pic de diffraction, en haut à gauche, donne une bonne idée de la dynamique du système d'analyse. Bien qu'absolument invisible dans le spectre original et n'ayant qu'une intensité de 80 c/s au-dessus de la structure de base, le pic de diffraction est parfaitement résolu. Il est à comparer avec les $1.13 \cdot 10^6$ c/s du pic spéculaire. La

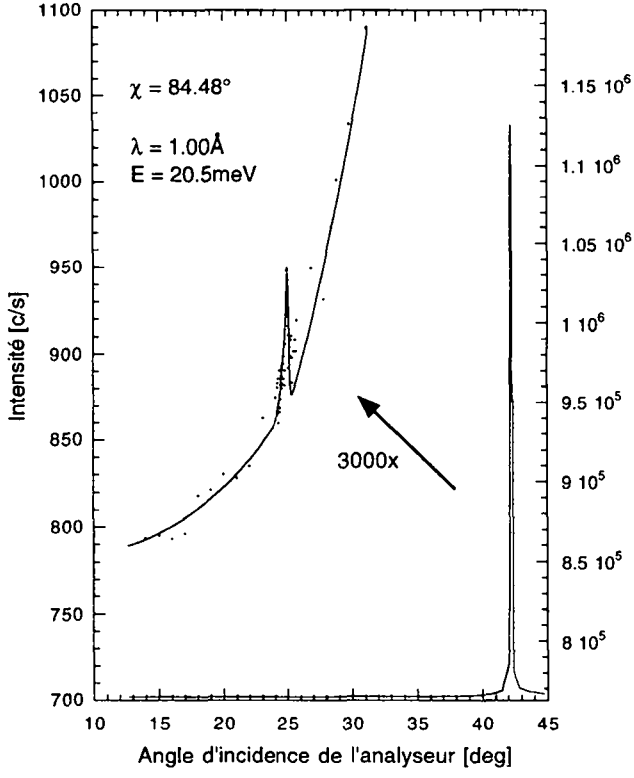



**fig. 4.3:** Mesure de la diffraction de la surface Pt(111) propre, placée dans le système d'analyse en énergie. χ est l'angle total de diffusion déterminé par le mouvement tangentiel de l'analyseur.

dynamique de cette "deuxième installation" de diffusion d'hélium que constitue le module d'analyse est donc supérieure à quatre ordres de grandeur.

Quatrte facteurs ont contribué à la mesure: la dimension des diaphragmes, l'existence d'étages de pompage différentiels qui assurent une bonne dynamique intrinsèque, la précision des mouvements qui a permis de bien définir le pic et l'excellente qualité du cristal.

### diffraction sur Pt(111) exposé à l'oxygène

L'adsorption de l'oxygène sur la surface Pt(111) est bien documentée [48, 49]. Il dissocie et forme à température ambiante une structure p(2×2). Cette structure est très facile à obtenir. Lorsque le cristal est à haute température (environ 700K), l'oxygène est admis dans la chambre. Ensuite le cristal est refroidi en présence du gaz. L'oxygène adsorbe sur la surface et forme, quand le cristal atteint la température ambiante, la structure p(2×2)O/Pt(111) qui correspond au recouvrement de saturation à cette température.

La structure obtenue est bien ordonnée sur de grands domaines est donne lieu à une figure de diffraction de l'hélium bien définie avec des pics étroits [48]. La figure 4.4 présente un spectre de diffraction obtenu avec le module d'analyse de notre instrument

Il est important de noter que le spectre enregistré ne reproduit, de part la construction de notre instrument, que les pics de diffraction situés dans le plan de diffusion. La figure de diffraction de la structure p(2×2)O complète comporte également de nombreux pics hors du plan représentant une part importante de l'intensité incidente.

Cette mesure permet d'illustrer les limites de l'utilisation de la structure d'une surface plane comme analyseur. Le pic spéculaire est le plus intense, mais n'est pas dispersif. Le reste de l'intensité est réparti entre de nombreux pics de diffraction. C'est exactement le problème auquel ont dû faire face les premiers utilisateurs de la méthode d'analyse de l'énergie par diffraction. Seule une petite partie de l'intensité incidente sur l'analyseur peut être recueillie après avoir été analysée dans un pic dispersif. Le reste est perdu. Les surfaces (LiF) utilisées dans les instruments DAS

antérieurs même récents [38] produisent en effet aussi des figures de diffraction comportant de nombreux pics et un spéculaire très intense [8, 50].

Dans notre instrument, la structure p(2×2)O a été employée pour démontrer les

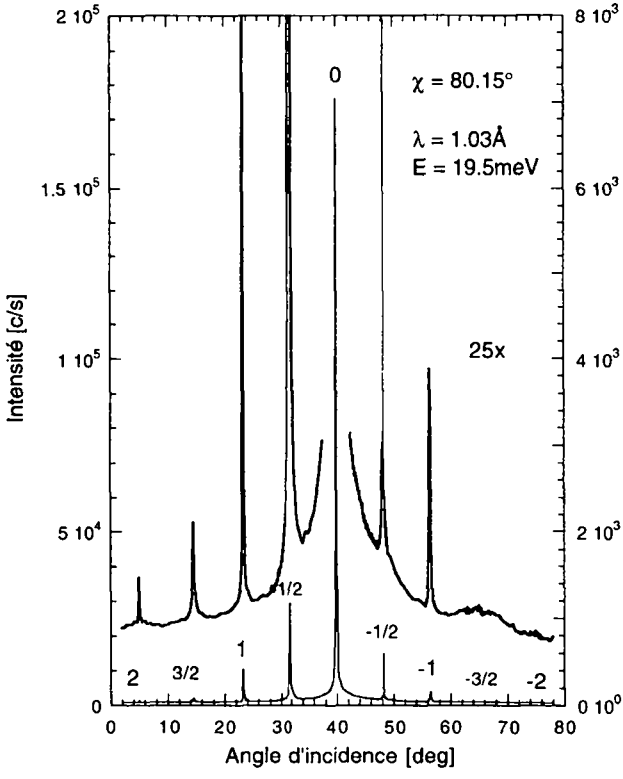



**fig. 4.4:** Mesure de la diffraction de la superstructure p(2×2) de l'oxygène sur le Pt(111).

possibilités de monochromatisation du Pt(997). La structure p(2×2)O était utilisée comme analyseur alors que le Pt(997) agissait comme monochromateur. Ce travail est décrit dans [28, 41].

## 4.5. Maintenance de la surface Pt(997)

En général, dans l'UHV, une surface métallique ne reste pas propre plus de quelques heures. La contamination de la surface du cristal provient essentiellement des gaz présents dans l'atmosphère résiduelle: hydrogène, oxygène, monoxyde de carbone, dioxyde de carbone et peut-être des traces de molécules carbonées.La première conséquence de cette contamination est la diminution de la réflectivité de la surface. Par exemple, un recouvrement de 0.05ML de CO sur Pt(111) entraîne une perte d'intensité de 50% [51]. Pour l'utilisation du Pt(997) comme analyseur, c'est un obstacle sérieux. Il est important que les caractéristiques de l'analyseur ne changent pas pendant des mesures qui peuvent durer elles-mêmes une dizaine d'heures.

De nombreuses études ont été réalisés sur la chimisorption et les réactions chimiques de gaz sur la surface du platine [52-56]. Il résulte de l'ensemble de ces travaux que les défauts et les marches jouent un rôle prépondérant dans l'adsorption et les réactions chimiques sur les surfaces. En particulier, elles facilitent la dissociation des molécules et augmentent ainsi l'activité chimique sur la surface. Ces résultats sont employés de façon semi-empirique dans notre méthode de nettoyage catalytique permanent de la surface.

La surface est maintenue à 750K dans une atmosphère contenant une pression partielle de $5 \cdot 10^{-9}$mbar d'oxygène et $3 \cdot 10^{-7}$mbar d'hydrogène [28]. Sous ces conditions la surface reste propre, sans modification appréciable de la diffraction, pendant près d'une semaine. La figure 4.5, tirée de [28], illustre le procédé. Sur le graphique a), on voit qu'après une perte initiale de 4% pendant la première heure après l'introduction des gaz, la réflectivité reste stable pendant des jours, ne perdant que 5% supplémentaires après 60 heures. Sur la figure b), on peut comparer deux spectres de diffraction de la surface Pt(997) pris à 60 heures d'intervalle. Les spectres ne sont pas modifiés, à part la légère perte d'intensité précitée. La morphologie de la surface ne change pas.

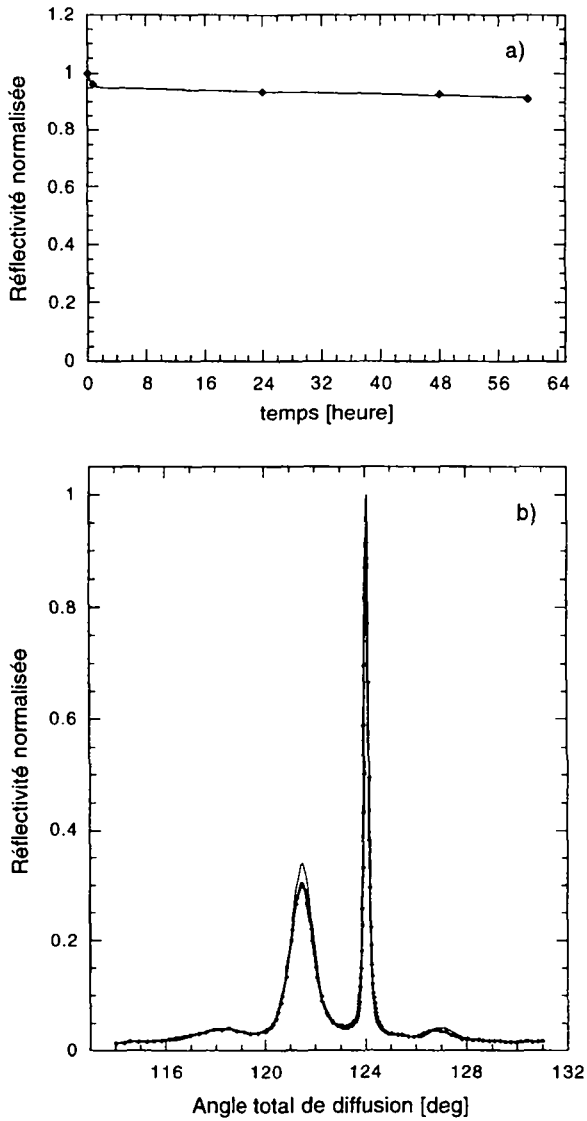



**fig. 4.5:** Mesure du nettoyage permanent de la surface Pt(997) dans $5 \cdot 10^{-9}$mbar $O_2$ et $3 \cdot 10^{-7}$mbar $H_2$. La surface est à 750K. **a)** réflectivité en fonction du temps **b)** comparaison de deux spectres enregistrés à 60 heures d'intervalle dans les mêmes conditions. (tiré de [28])

Bien que nous n'ayons pas mené une étude approfondie des mécanismes régissant le processus, ils peuvent être décrits qualitativement comme suit. L'oxygène arrivant sur la surface est dissocié. Il réagit avec les atomes de carbone provenant de l'intérieur du cristal ou du gaz résiduel, le CO et les composés carbonés, présents sur la surface [53]. Les molécules ainsi formées désorbent. L'hydrogène réagit également avec l'oxygène de la surface qui désorbe alors sous forme de molécules d'eau [55]. Il empêche l'augmentation du recouvrement d'oxygène par la création d'un équilibre dynamique. Le processus est stable sur une gamme relativement large de pression d'hydrogène ($10^{-7}$mbar à $10^{-6}$mbar). L'explication provient peut-être d'un effet tampon du cristal de platine. L'hydrogène peut en effet se dissoudre dans le cristal massif [53]. Ceci pourrait permettre au taux de recouvrement d'hydrogène sur la surface de rester à peu près constant pour une certaine plage de pression d'hydrogène dans l'enceinte.

# 5. La surface vicinale Pt(997) propre

## 5.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous décrivons la structure de la surface vicinale (997) du platine. Nous examinons ensuite ses propriétés diffractives. Nous proposons une comparaison avec un étude par STM de la même surface. Finalement, nous discutons l'effet des déviations de la surface réelle par rapport à la surface idéale sur les performances du spectromètre. La stabilité de la surface sera traitée au chapitre 6.

## 5.2. Description de la surface

La surface (997) est obtenue en coupant un monocristal de platine selon un angle $\alpha = 6.45°$ par rapport à la direction [111] . Elle est désignée selon la nomenclature de Lang et al. [57] par Pt(S)-[9(111)×(11$\bar{1}$)]. C'est-à-dire qu'elle est constituée d'une succession de terrasses de 20Å de large environ, d'orientation (111) et séparées par des marches monoatomiques d'orientation (11$\bar{1}$) perpendiculaires à la direction [11$\bar{2}$]. La hauteur des marches vaut h= 2.27Å [58]. Les atomes sur la surface (111) des terrasses forment un réseau hexagonal compact. Le paramètre de maille du réseau sur la terrasse vaut 2.77Å. La périodicité de la superstructure formée par les terrasses et de d=20.21Å dans le plan de la surface macroscopique (997). La figure

5.1a et la figure 5.1b représentent schématiquement la surface vue de profil et en plan, perpendiculairement à la surface des terrasses.

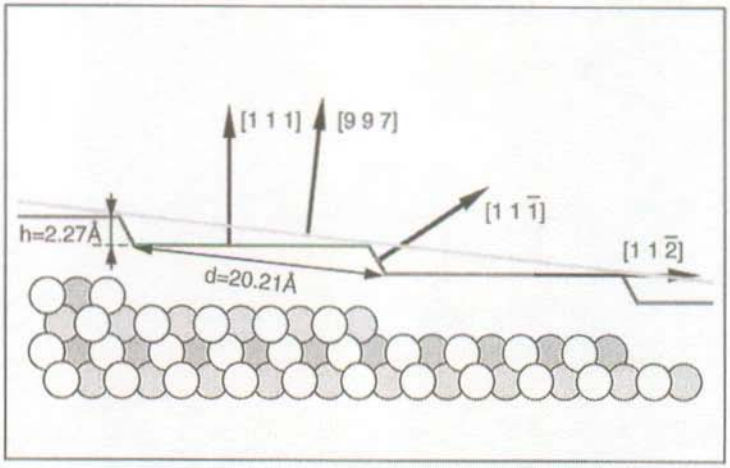



**fig. 5.1a:** Représentation schématique de la surface Pt(997) vue de profil et du potentiel d'interaction répulsif (Hard Wall) vu par les atomes d'hélium.

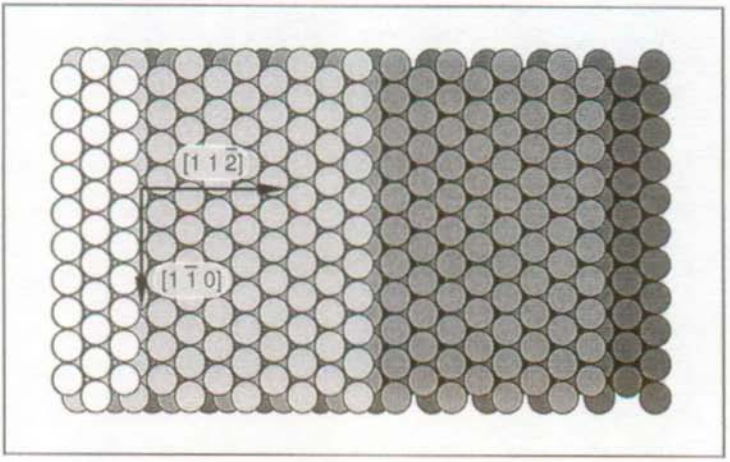



**fig. 5.1b:** Représentation schématique de la surface Pt(997) vue en plan, depuis la direction [111].

## 5.3. Diffraction sur la surface Pt(997)

Comme nous l'avons déjà signalé au chapitre 2, la structure de la surface Pt(997) est analogue à celle des réseaux échelette utilisés dans l'optique classique. Comme les photons sur un réseau réfléchissant, les atomes d'hélium ne pénétrent pas la surface. L'analogie est presque totale. Les terrasses avec leur faible corrugation correspondent à des surfaces réfléchissantes presque parfaites.

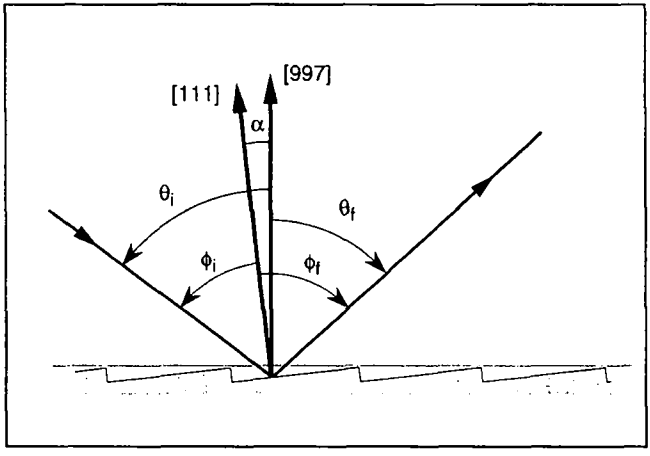



**fig. 5.3:** Schéma montrant le profil utilisé pour décrire la surface Pt(997) et la définition des angles dans le texte.

La description de la diffraction à incidence marche descendantes ("step down") peut être basée sur l'équation eikonale décrite au chapitre 2 ou de façon équivalente sur la formulation usuelle de l'optique. Cette approximation est suffisante dans la plupart des cas. Dans la géométrie utilisée, avec le faisceau incident dans la direction descendante des marches (step-down, cf. figure 5.3), les différences peuvent devenir importantes à incidence rasante.

La figure 5.2 présente une image STM de Pt(997). Elle illustre la structure extrêmement régulière de la surface. La répétition de ce type d'image un grand

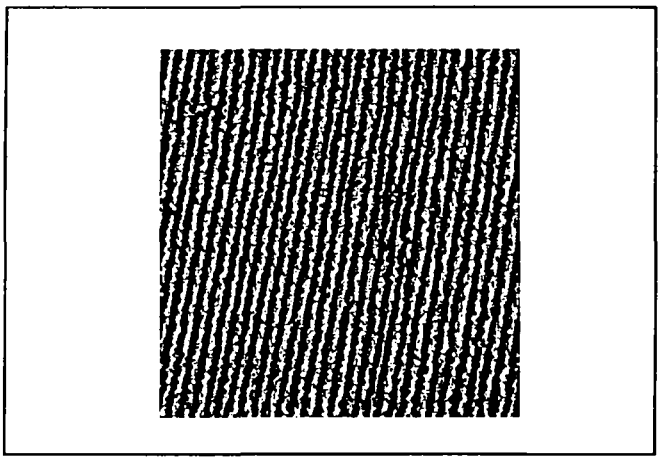


**fig. 5.2:** Image STM à température ambiante de la surface Pt(997) bien préparée. L'image est enregistrée en mode de contraste différentiel. Les marches se traduisent par les lignes sombres. On note la grande régularité de la superstructure formée par les terrasses.

nombre de fois, à différents endroits sur la surface [59], les mesures LEED [57, 60, 61] et les mesures de diffraction de l'hélium elles-mêmes [58] démontrent la régularité de cette structure sur de grands domaines de la surface.

Les électrons de valence des surfaces compactes des métaux sont très délocalisés. Ils effacent presque complètement la corrugation de la surface sur les terrasses telle que la prédirait un modèle d'empilement de sphères rigides semblable à la représentation de la figure 5.1a ou 5.1b. Pour le STM ou la diffusion de l'hélium, sensibles aux électrons de valence (ou de conduction), la surface des terrasses apparaît pratiquement lisse. Des mesures de diffraction de l'hélium sur Pt(111) indiquent une corrugation inférieure à 0.01Å [8].

L'intensité diffractée par une structure périodique peut être divisée en trois facteurs:

$$I = C \cdot A^2 \cdot G^2 \tag{5.1}$$

La fonction $G^2$ décrit l'interférence entre les cellules élémentaires du réseau. Pour la surface Pt(997), il s'agit des terrasses (plus marches). $G^2$ détermine la position des pics de diffraction. La fonction $A^2$ est le facteur de forme. Elle décrit les interférences entre les lieux d'une cellule. Elle détermine l'intensité des pics de diffraction. Par la suite, elle sera désignée sous le terme de fonction enveloppe. Le facteur C garantit que l'intégrale de l'intensité diffractée est égale à l'intensité incidente sur la surface. Il dépend de l'angle d'incidence et de la géométrie du faisceau.

Le profil adopté pour la description est, tel que décrit dans la figure 5.3, une succession de terrasses plates identiques, séparées par des marches régulières beaucoup plus petites que la largeur des terrasses. Sur la même figure sont décrits les angles définissant la géométrie de diffusion par rapport à la surface moyenne macroscopique ($\theta_i$, $\theta_f$) et par rapport à la surface des terrasses microscopiques ($\phi_i$, $\phi_f$). La relation entre les deux est:

$$(\theta_i, \theta_f) = (\phi_i + \alpha, \phi_f - \alpha) \tag{5.2}$$

L'angle total de diffusion est $\chi = (\theta_i + \theta_f) = (\phi_i + \phi_f)$.

L'expression de $A^2$ est, dans ce cas, celle de la diffraction par une fente, tenant compte de l'incidence oblique et corrigée par l'effet d'ombre de la marche de la cellule voisine:

$$A^2 = \frac{\sin^2\left(\frac{\Phi}{2}\right)}{\left(\frac{\Phi}{2}\right)^2} \tag{5.3}$$

avec

$$\Phi = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot \tilde{D} \cdot (\sin\phi_i - \sin\phi_f) \tag{5.4}$$

où $\lambda$ est la longueur d'onde incidente est $\tilde{D}$ est la largeur de la terrasse corrigée de l'ombre portée de la marche de hauteur h qui, la largeur de la terrasse et h étant liés par l'angle $\alpha$, est donnée par:

$$\tilde{D} = h \cdot \left( \frac{1}{tg\alpha} - tg\phi_i \right) \tag{5.5}$$

Pour le cas d'une surface idéale infinie et un instrument également idéal, les pics de diffraction déterminés par la fonction $G^2$ sont des fonctions $\delta$ de Dirac. Leur position est définie simplement par la relation de Bragg pour la périodicité des terrasses projetée sur la surface macroscopique (997):

$$n\lambda = d \cdot (\sin\theta_f - \sin\theta_i) \tag{5.6}$$

où n est l'ordre de diffraction du pic et $d = h/\sin\alpha$ (cf. figure 5.1).

Il est important de remarquer que le choix du profil de la terrasse n'affecte pas la position des pics. Une terrasse possédant une certaine corrugation ou un profil plus complexe n'affecterait que l'enveloppe $A^2$ est donc uniquement le poids relatif des pics.

La figure 5.4 montre trois spectres typiques, déduits des équations (5.1) à (5.6). La courbe centrale b) correspond à une longueur d'onde (une énergie) et un angle d'incidence tels que la position d'un pic de Bragg corresponde au maximum de l'enveloppe. Les autres pics du spectre sont comparativement de très faible intensité. Presque toute l'intensité incidente se retrouve dans un seul pic!

Si on augmente la longueur d'onde (diminue l'énergie) et que l'angle d'incidence n'est pas modifié, comme dans la figure a), la fonction enveloppe ne bouge pas. Son maximum occupe toujours la même position. Seule sa largeur augmente légèrement car le rapport entre la longueur d'onde et la largeur de la terrasse augmente. Par contre, les pics de Bragg s'éloignent de l'ordre zéro, qui lui ne bouge pas. En conséquence, deux pics, situés de chaque côté du maximum de l'enveloppe, ont une intensité appréciable.

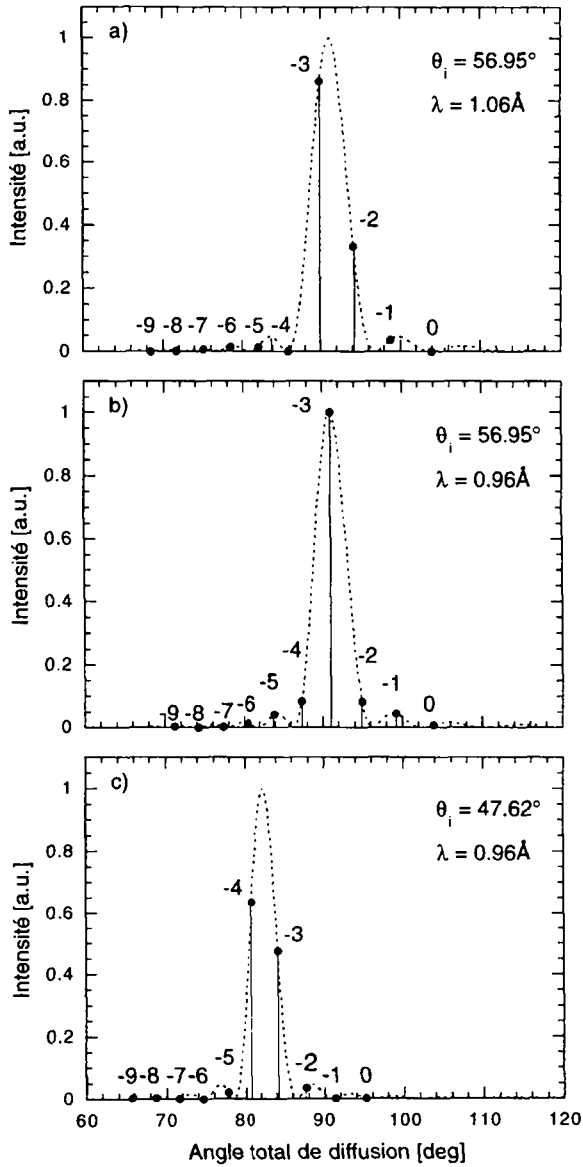



**fig. 5.4:** Courbes de diffraction calculées à partir des formules (5.1) à (5.6). L'enveloppe est en traitillé, les pics sont représentés par des points surmontant une barre. Les chiffres correspondent à l'ordre de diffraction.

Si enfin on ne change pas la longueur d'onde mais diminue l'angle d'incidence, comme pour la courbe c), c'est l'ensemble de la figure qui est modifié. Tous les pics de Bragg sont décalés par rapport à l'enveloppe et l'enveloppe est également décalée. Les effets géométriques (5.4) et l'effet d'ombre (5.5) changent aussi la largeur apparente de la terrasse et provoquent le resserrement de l'enveloppe.

Le maximum de l'enveloppe est toujours dans la même direction que la spécularité sur les terrasses microscopiques (111): $\phi_i = \phi_f$. Au contraire, la position des pics de Bragg dépend de la relation (5.6) qui correspond à la diffraction d'un réseau dans le plan macroscopique (997). Pour une longueur d'onde donnée, il n'y a pour chaque ordre de diffraction qu'un couple ($\phi_i$, $\phi_f$) au maximum qui permette la coïncidence du pic avec le maximum de l'enveloppe. C'est ce que l'on appelle la *condition idéale* que l'on obtient en remplaçant la condition $\phi_i = \phi_f$ dans (5.6):

$$\begin{cases} \cos\phi_i = \dfrac{n\cdot\lambda}{2h} \\ \phi_i = \phi_f \end{cases} \qquad (5.7)$$

Elle correspond à la situation illustrée par la figure 5.4 b) . Dans cette situation, toute l'intensité liée à une longueur d'onde donnée se retrouve concentrée dans un seul pic hautement dispersif. C'est dans cette configuration qu'est employé le Pt(997) pour l'analyse en énergie. La longueur d'onde et l'énergie sont liées par la relation $\lambda = h/\sqrt{2mE}$. La figure 5.5 propose une représentation graphique de la relation (5.7) en fonction de l'énergie pour quelques ordres de diffraction.

La figure 5.6 montre une représentation tridimensionnelle des spectres de diffraction en fonction de l'angle d'incidence $\theta_i$ pour la longueur d'onde $\lambda = 1.03$Å, soit E= 19.3meV. La surface ombrée représente la fonction enveloppe. Les courbes noires sur sa surfaces décrivent les pics de diffraction. On voit comment, quel que soit l'angle d'incidence, l'intensité est concentrée dans quelques pics situés autour de la spécularité des terrasses microscopiques. Dans la figure 5.5, la ligne horizontale pointillée correspond à la même énergie de 19.3meV. Les cercles marquent les

conditions idéales pour cette énergie. Ils correspondent sur la figure 5.6 au passage des courbes représentant les pics, par le sommet de l'enveloppe.

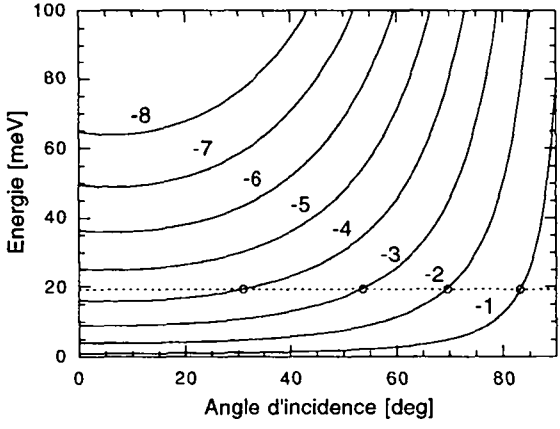



**fig. 5.5:** Représentation, déduite de (5.7), pour quelques ordres de diffraction, de la relation entre l'angle d'incidence macroscopique $\theta_i$ de la condition idéale du Pt(997) et l'énergie (la longueur d'onde)du faisceau. La ligne pointillée horizontale correspond une énergie E = 19.3meV ($\lambda$= 1.03Å). Les cercles indiquent les géométries de condition idéale pour cette énergie (cf. figure 5.6)

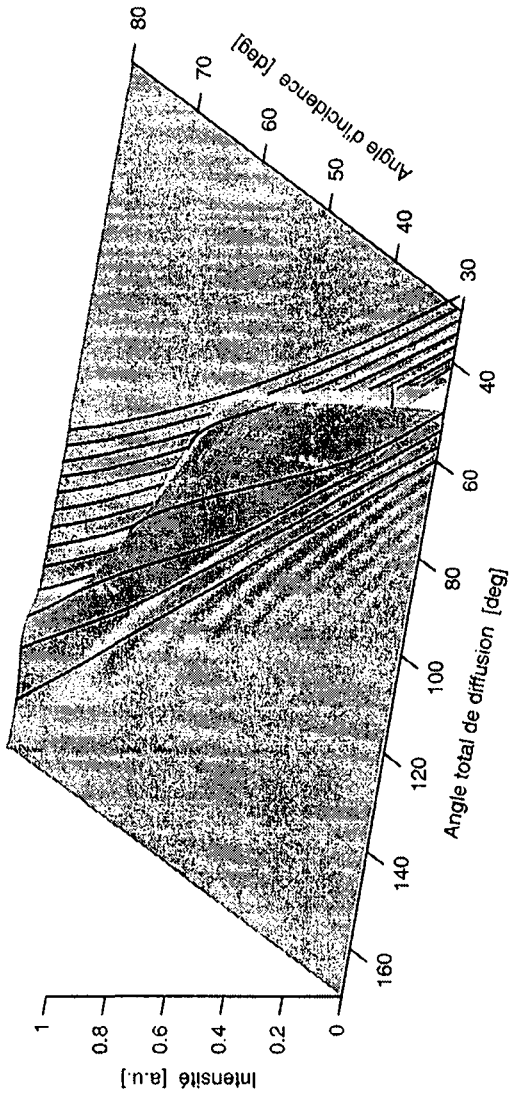



**fig. 5.6:** Représentation des spectres de diffraction en fonction de l'angle d'incidence. La surface ombrée représente la fonction enveloppe, les courbe noires sur celle-ci, les pics de diffraction. On note le passage de quatre de ces courbes par le sommet de l'enveloppe. La courbe la plus à gauche est n= 0, la plus à droite n= -9.

## 5.4. Mesures de diffraction

Les mesures de diffraction présentées dans ce paragraphe ont été enregistrées avec l'échantillon à 750K. A cette température, la surface reste propre assez longtemps pour réaliser de longues séries de mesures comme celles de la figure 5.11 par

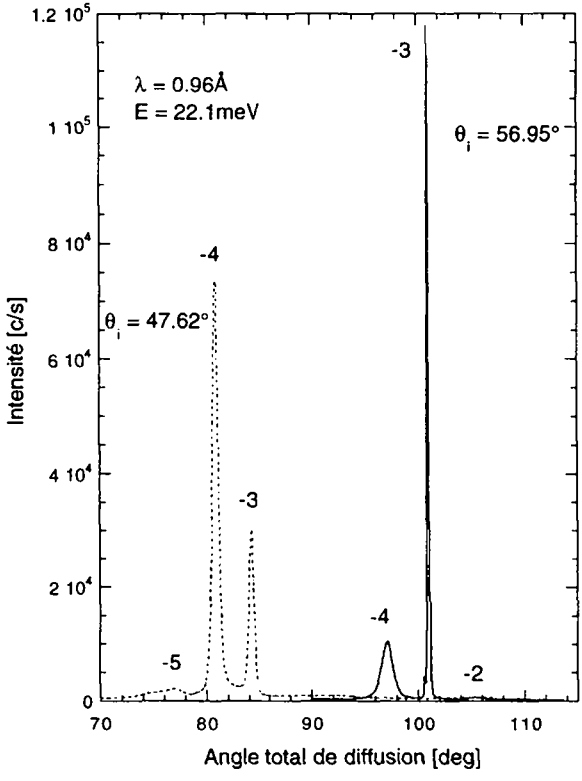



**fig. 5.7:** Deux mesures typiques de la diffraction du Pt(997). La courbe en noir à $\theta_i$= 56.95° est dans la condition idéale de n= -3. La largeur à mi-hauteur du pic n= -3 vaut 0.15° celle de n= -4, 1.29°. la courbe grise à $\theta_i$= 47.62° est hors condition idéale. La largeur à mi hauteur du pic n= -3 vaut 0.55° celle de n= -4, 1.35°.

exemple. La figure 5.7 présente deux spectres typiques. En les comparant avec la figure 5.4, on voit que le modèle décrit dans le paragraphe précédent s'accorde très bien à ces mesures. Dans le spectre à $\theta_i = 56.95°$, la condition idéale pour la longueur d'onde choisie (0.96Å) et n=-3, toute l'intensité est concentrée dans un seul pic. Les deux pics latéraux, n= -4 et n= -2, ont une intensité négligeable. Il n'y a pas d'autres pics visibles au delà. De même, dans le spectre à $\theta_i = 47.62°$, c'est-à-dire un angle d'incidence entre la condition idéale de n= -3 et celle de n= -4, on observe uniquement deux pics principaux contenant l'essentiel de l'intensité et une faible structure correspondant à n= -5. Toute l'intensité est regroupée dans quelques pics de diffraction autour de la spécularité des terrasses microscopiques.

Un trait marquant de ces mesures est la largeur des pics. Celle-ci est très variable. Celle du pic n= -3 dans la condition idéale n'est que de $\Delta\chi = 0.15°$. Elle est due essentiellement à la divergence du faisceau incident, à sa distribution d'énergie et à l'ouverture du détecteur [28]. Dans le même spectre, le pic n= -4 est par contre beaucoup plus large, $\Delta\chi = 1.29°$. De la même façon, les pics dans le spectre hors de l'incidence idéale sont relativement larges pour n= -3, $\Delta\chi = 0.55°$ et pour n= -4, $\Delta\chi = 1.35°$. Cet élargissement des pics est dû à la largeur irrégulière des terrasses (cf. section 5.5). Ces défauts n'ont par contre pas d'influence sur le pic dans la condition idéale. Cet effet sera discuté dans la section 5.5.

La figure 5.8 montre deux mesures dans la condition idéale pour n= -3. Les longueurs d'onde des deux spectres diffèrent de 4%. Dans les deux spectres, le pic n= -3 est très étroit, ce qui confirme l'affirmation du paragraphe précédent. On observe ici la figure de diffraction telle qu'elle est exploitée dans un analyseur avec deux configurations correspondant à deux longueurs d'onde différentes. On peut comprendre sur cette image l'importance de disposer d'un positionnement très précis des angles de diffusion.

Les deux figures suivantes, 5.9 et 5.10, présentent deux mesures à des angles dépassant 75°. Ces deux spectres illustrent les limitations du modèle utilisé jusqu'ici. Lorsque l'on s'approche des incidences rasantes, les spectres deviennent asymétriques. Si, comme sur les figures 5.9 et 5.10, on superpose les spectres

calculés, on remarque que la position des pics est toujours correcte mais que leur intensité ne correspond plus. On peut indiquer trois raisons principales pour ces déviations. Premièrement, à incidence rasante, les terrasses les plus étroites sont masquées par les plus larges. La distribution apparente des largeurs est modifiée. Deuxièmement, la fonction de corrugation n'est pas en une succession de terrasses uniformément plates. le profil des terrasses est plus complexe. En particulier, la surface pourrait former une légère bosse au sommet des marches (bending)[5]. La fonction enveloppe est modifiée. L'effet principal est un déplacement de celle-ci vers les petits angles. Troisièmement, La partie attractive du potentiel ne peut pas être négligée [6].

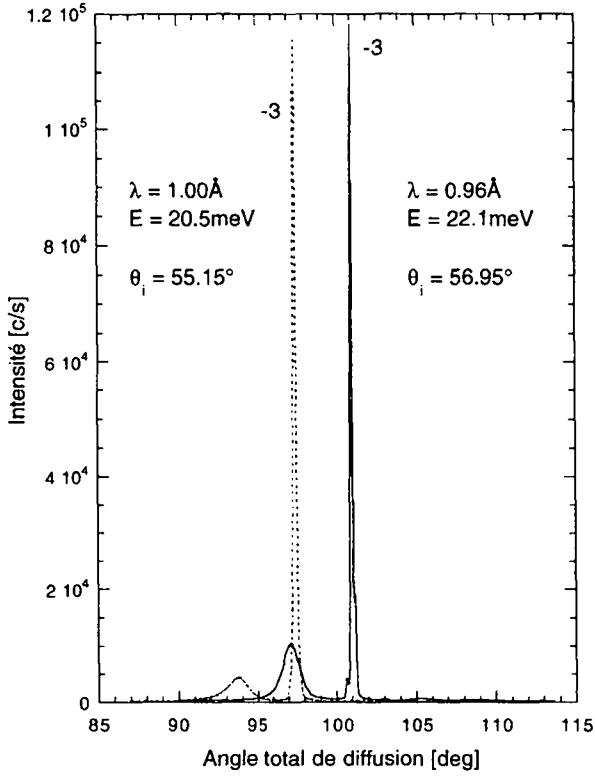



**fig. 5.8:** Deux spectres de diffraction mesurés dans la condition idéale pour n= -3 à deux longueurs d'onde séparées de 4%. Les pics sont très nettement séparés. Les angles d'incidence $\theta_i$ différent de 3%.

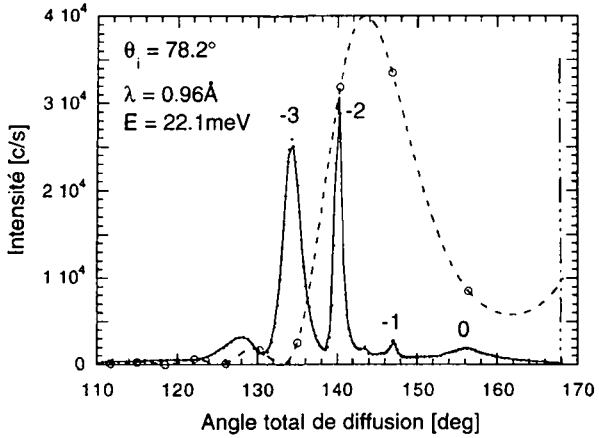



**fig. 5.9:** Spectre de diffraction pour un angle d'incidence situé entre la condition idéale pour n= -2 et n= -1. La ligne verticale à $\chi$= 168.2° indique l'angle pour lequel le détecteur croise le plan de la surface du cristal. Le traitillé et les cercles indiquent l'enveloppe et les pics calculés d'après les équations (5.1) à (5.6). La différence entre modèle optique et mesure est évidente

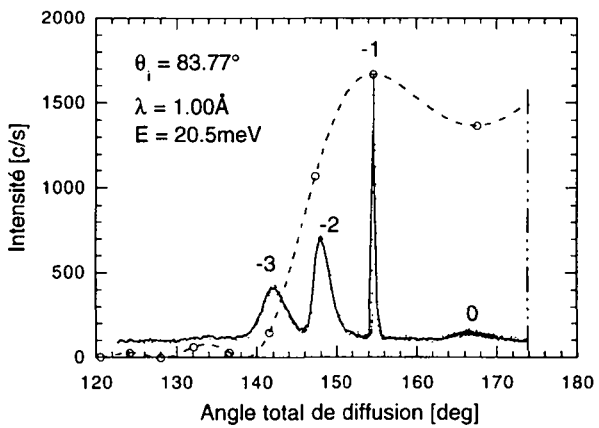



**fig. 5.10:** Spectre de diffraction dans la condition idéale pour n= -1. La ligne verticale à $\chi$= 173.8° indique l'angle pour lequel le détecteur croise le plan de la surface du cristal. Le traitillé et les cercles indiquent l'enveloppe et les pics calculés d'après les équations (5.1) à (5.6). (cf. figure 5.9)

Le dernier point de cette section est représenté par la figure 5.11. Cette figure est semblable à la simulation de la figure 5.6, mais présente des résultats ecpétimentaux. Sur un graphique en perspective sont regroupés tous les spectres de diffraction d'une série de mesure comprenant tous les angles d'incidence atteignables par la seule rotation de la chambre de travail, sans faire appel au manipulateur interne.

La figure permet une vue synoptiques des propriétés diffractives de la surface Pt(997). On y retrouve les caractéristiques discutées dans ce chapitre. On voit l'intensité limitée au pics proches de la spécularité des terrasses. On note l'évolution des spectres vers les incidences rasantes. Et, on y distingue très clairement les spectres enregistrés dans la condition idéale pour chaque ordre de diffraction.

Ce type de série a permis, au moment de la calibration de la machine, de déterminer la longueur d'onde réelle du faisceau et de vérifier la valeur absolue de l'angle d'incidence avec précision. Pour ce faire un ajustage numérique de l'équation de Bragg (5.6) a été employé.

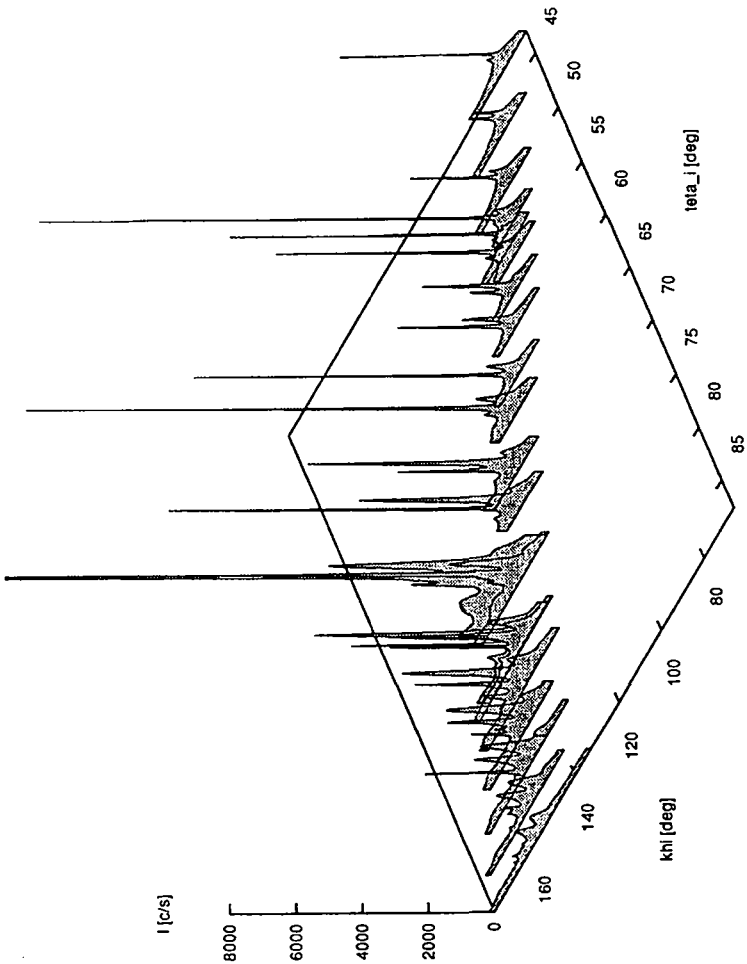



**fig. 5.11:** Série de mesures de diffraction du Pt(997) pour différents angles d'incidence. La longueur d'onde est $\lambda$=0.52Å (E= 76meV). L'axe libellé khi est l'angle total de diffusion. L'axe teta_i est l'angle d'incidence. Les pics les plus intenses sont tronqués pour permettre de mettre en évidence les structures plus faibles.

## 5.5. Influence de l'irrégularité de la surface sur la diffraction

Dans cette section nous allons examiner l'influence de la régularité des terrasses de la surface Pt(997) sur l'aspect des spectres de diffraction. Lorsqu'on observe de près l'image STM de la figure 5.2, on remarque que les marches ne sont pas parfaitement rectilignes et que les terrasses sont de différentes largeurs. Nous allons examiner en particulier l'influence de cette distribution de largeur des terrasses sur la largeur des pics de diffraction. Cet effet est particulièrement important pour le système d'analyse d'énergie par diffraction car c'est de la largeur des pics que dépend en dernier ressort la résolution en énergie.

### Description de la méthode

Nous avons employé la simulation numérique comme méthode de base [62]. Nous avons calculé des spectres de diffraction que nous avons comparé avec des mesures expérimentales. Pour simuler les spectres, nous avons appliqué un modèle construit à partir de l'approximation eikonale (équations (2.4) à (2.7)) décrite dans la section 4 du chapitre 2. Puisque la surface est irrégulière et ne présente plus de véritable périodicité, le domaine d'intégration de (2.7) doit correspondre environ à la largeur de transfert, car des points plus éloignés additionnent leur contribution de façon incohérente. L'estimation de la largeur de transfert de notre instrument fournie par (2.10) à (2.13) est de 300Å. Nous avons choisi un domaine de 500Å de large pour la sommation cohérente de (2.7). En plus, dans le modèle, nous avons tenu compte de l'effet d'ombre déterminé selon l'équation (5.5). Les zones situées dans l'ombre des marches ont été omis du domaine d'intégration de l'équation (2.7). Finalement, pour tenir compte de largeur des pics due au dispositif expérimental, les spectres obtenus par l'approximation eikonale ont été convolués par une gaussienne dont la déviation standard est déterminée par la résolution angulaire (2.12). La dispersion en énergie du faisceau primaire intervenant dans (2.12) à travers (2.11) est déduite des valeurs reportées dans [28].

Nous avons simulé plusieurs spectres [62]. Nous reproduisons ici deux cas typiques. Le premier est un spectre dans la condition idéale (5.7) pour n= -4. Le second est un spectre dans une situation intermédiaire entre n= -4 et n= -3, représenté dans la figure 5.13. Dans chaque cas, nous avons effectué deux simulations: (a) avec une surface parfaitement régulière telle que décrite par la figure 4.1, (b) avec une surface désordonnée.

Pour décrire la surface comportant le désordre, nous avons choisi de reconstruire le profil de la surface à partir d'images STM provenant des travaux de E. Hahn [59]. Nous avons pris 12 images mesurées sur un même échantillon. Chaque image a été analysé ligne par ligne pour déterminer la position de chaque marche. Nous avons supposé que les terrasses ne pouvaient varier que d'un nombre entier de rangées d'atomes et nous avons reconstruit un profil semblable à celui de la figure 5.3. Les terrasses sont supposées plates. Elles ont une largeur variable et sont séparées par des marches monoatomiques. Le profil de chaque ligne a été introduit dans l'approximation eikonale. Les contributions de chaque ligne ainsi obtenues ont été sommées de façon incohérente. Les spectres déduit de toutes les images STM ont aussi été additionnés de façon incohérente de manière à fournir un spectre moyen. Cette multiplication des images STM fournit un échantillonnage statistique apte à reproduire au moyen de mesures STM, par nature locales, la mesure de diffusion de l'hélium, de type globale, moyennée sur une surface de près de $1 mm^2$. Des détails sur les méthodes de construction des profils à partir d'images STM ainsi que des profils simulés par des modèles mathématiques peuvent être trouvés dans le travail de diplôme de C. Affentauschegg [62].

Cette manière de procéder, à partir d'images STM, présente plusieurs avantages. Elle évite de faire appel à des modèles et de faire des hypothèses sur la distribution de largeur des terrasses et la séquence de ces largeurs dont il a été montré qu'elles peut influencer l'image de diffraction [62]. La morphologie simulée est aussi proche que possible de la surface réelle. Cette technique permet de combiner deux méthodes complémentaires, STM et diffusion de l'hélium, dans une même analyse. Elle permet

de vérifier la validité de l'équation eikonale pour un profil complexe et fortement corrugué comme Pt(997).

### Résultats

La figure 5.12, pour la condition idéale montre un accord presque parfait entre les simulations et la mesure, tant pour la simulation d'une surface parfaite que pour celle

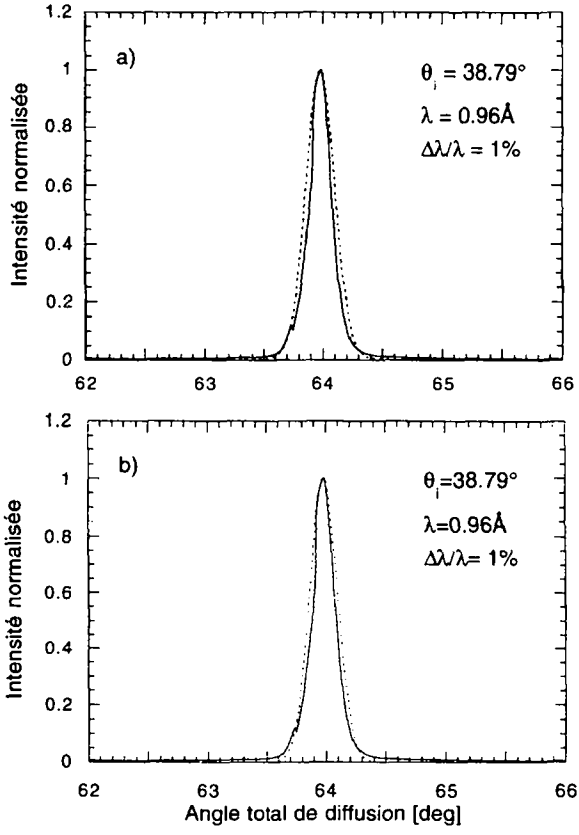



**fig. 5.12:** Mesure expérimentale (courbe noire) et simulation (courbe grise) d'un spectre de diffraction dans la condition idéale n= -4. (a) Surface simulée parfaitement régulière (b) Surface simulée d'après 12 images STM

déduite des images STM. La seule différence dans le profil provient de la forme plutôt lorentzienne du pic mesuré alors que la simulation emploie des gaussiennes pour simuler l'élargissement instrumental (2.12). En fait, le pic n'est pratiquement pas sensible aux imperfections de la surface. Sa largeur est due uniquement à la résolution angulaire qui pourrait donc être déduite d'une telle mesure. Ou, si l'élargissement instrumental géométrique (2.10) est connu, on peut ainsi déterminer la monochromaticité $\Delta\lambda/\lambda$ du faisceau incident.

Ce résultat peut facilement être compris à la lumière de l'approximation eikonale. On peut calculer le déphasage $\varphi$ entre tous les points de la surface, en prenant un point arbitraire comme référence:

$$\varphi = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot \left[ z \cdot (\cos\phi_i + \cos\phi_f) + x \cdot (\sin\phi_f - \sin\phi_i) \right] \tag{5.8}$$

où z est l'axe dans la direction [111] et x est dans la direction $[11\bar{2}]$. z= m·h est un multiple entier de la hauteur des marches. En introduisant la condition idéale (5.7) dans (5.8), l'équation se réduit à:

$$\varphi = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot \left[ m \cdot h \cdot 2 \cdot \cos\phi_i \right] = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot \left[ m \cdot h \cdot 2 \cdot \frac{n\lambda}{2h} \right] = 2\pi \cdot m \cdot n \tag{5.9}$$

Tous les points de la surface sont en phase quelle que soit la largeur des terrasses.

Au contraire, dans la situation de la figure 5.13, hors de la condition idéale, le déphasage entre les points de la surface dépend de la largeur et de la séquence des largeurs des terrasses. On remarque immédiatement la différence entre les deux types de simulations. La largeur des pics de la surface parfaite est beaucoup trop étroite. Par contre, les pics de la surface simulée d'après les images STM correspond plutôt bien à la mesure. Même la base entre les deux pics est bien simulée. Seule la petite structure à gauche et le pied du pic de droite ne sont pas bien rendus. L'intensité un peu trop élevée du pic de droite peut être attribuée à l'incertitude des paramètres expérimentaux de diffusion. L'irrégularité de la surface contribue pour 0.39° à la largeur du pic n= -4 et pour 0.25°à celle du pic n= -3.

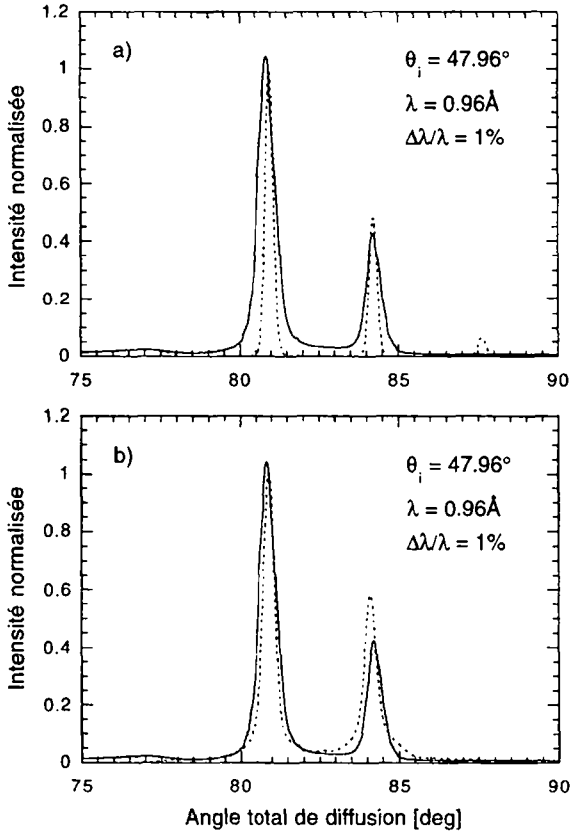



**fig. 5.13:** Mesure expérimentale (courbe noire) et simulation (courbe grise) d'un spectre de diffraction entre la condition idéale n= -4 et celle n= -3. (a) Surface simulée parfaitement régulière (b) Surface simulée d'après 12 images STM.

## 5.6. Synthèse

Dans ce chapitre, nous avons décrit la surface Pt(997). La diffraction de cette surface a été modélisée. Il a été montré que toute l'intensité d'un faisceau monochromatique pouvait être concentré dans un seul pic de diffraction très étroit et intense. Et la validité de la description de la diffraction par le modèle de l'analogie optique et l'approximation eikonale a été démontrée.

Il a été aussi montré que, à part les effets instrumentaux, la largeur des pics de diffraction est dû à la largeur irrégulière des terrasses. Cependant, cela n'influence pas le pic dans la condition dite idéale. Une certaine irregularité de la surface n'affecte donc pas l'application de la surface vicinale à l'analyse en énergie des atomes d'hélium.

Nous avons aussi illustré la possibilité de reproduire des spectres de diffraction à partir d'images STM. Cette technique pourrait permettre à l'avenir de comparer efficacement les résultats provenant de la microscopie et de la diffusion de l'hélium même dans des cas relativement compliqués. On pourra ainsi associer la visualisation de caractéristiques locales propre au STM avec des mesures des qualités moyennes de la surface propres aux méthodes de l'espace réciproque.

# 6. Stabilité et facettement du Pt(997)

## 6.1. Introduction et Motivation

Depuis de nombreuses décennies, l'étude de la stabilité des diverses orientations des surfaces cristallines a occupé les chercheurs tant par ses aspects fondamentaux que par ses implications sur la chimie des réactions de surface. Le problème, d'une façon générale, peut être rattaché aux expériences sur la forme d'équilibre des microcristaux [63, 64]. Il est directement lié à l'équilibre thermodynamique de la surface. Les surfaces vicinales constituent un système idéal pour étudier cet équilibre. La configuration des marches joue un rôle prépondérant dans la tension de surface. L'équilibre thermodynamique est délicat. On peut observer de grandes variations de structure pour de petites perturbations du système.

Les surfaces vicinales exhibent trois types principaux de structure [60]. Dans le premier (phase nominale), des marches monoatomiques séparent des terrasses régulières d'orientation à haute symétrie (indices de Miller petits, empilements compacts). Dans le deuxième, la largeur de la structure marche-terrasse est un multiple entier du précédent (marches multiples). Dans le troisième, les terrasses et les marches sont très larges. La régularité de la structure n'est plus définie. C'est ce qu'on appelle le facettement. A titre d'exemple, La fig. 6.1 montre schématiquement la surface (997) partiellement facettée. Dans cette étude, nous verrons que les différents types de structures peuvent coexister sur une même surface. La séparation

entre le deuxième et le troisième type n'est pas absolue. Elle dépend de l'échelle à laquelle on peut observer le phénomène ou de la largeur de transfert de l'instrument utilisé pour l'investigation.

Dans les spectres de diffraction de l'hélium, la présence de domaines facettés sur la surface produit un pic supplémentaire, non dispersif. Dans la condition dite idéale, ce pic est confondu avec le pic principal provenant de la phase nominale. L'addition de la composante polychromatique provenant du pic des facettes sur le signal monochromatique de la phase non facettée affecte fortement les performances de la surface Pt(997) pour la séparation en énergie des atomes. Pour pouvoir employer le Pt(997) comme élément optique, il est nécessaire de comprendre le mécanisme du

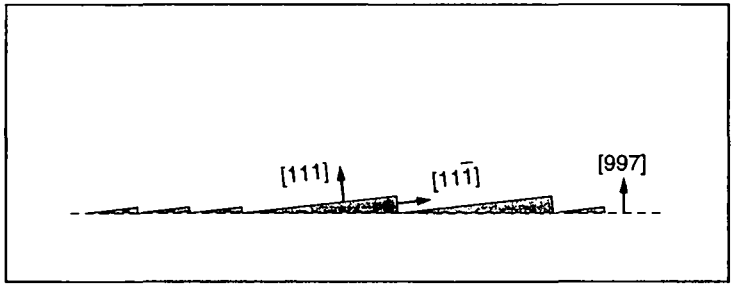



**fig. 6.1:** Profil schématique de la surface (997) partiellement facettée

facettement afin de l'éviter.

Pour décrire le phénomène, nous avons employé deux méthodes complémentaires: La microscopie à effet tunnel (STM) et la diffraction de l'hélium. Toutes les images STM présentées dans cette section proviennent de la collaboration avec E. Hahn [59]. La microscopie par effet tunnel fournit un moyen très efficace de visualiser le facettement de la surface. C'est une mesure locale qui permet d'observer les détails de très petites régions de la surface ($\approx 0.01 \mu m^2$). Au contraire, la diffraction de l'hélium est une mesure globale, sur une "grande" superficie ($10^6 \mu m^2$), des propriétés de la surface. L'utilisation des deux méthodes fournit un tableau très détaillé du facettement du Pt(997).

## 6.2. Description thermodynamique

La structure d'équilibre d'une surface est régie par son énergie libre. Cette énergie libre dépend de l'orientation de la surface. Pour la minimaliser, la surface peut se réordonner. Pour les surfaces désignées par de petits indices de Miller, la surface peut être stable ou reconstruite. Pour les surfaces vicinales, à côté de la phase dite nominale, on peut observer le phénomène de facettement ou les marches multiples.

Comme décrit au chapitre 5, la phase nominale du Pt(997) est composée de terrasses d'orientation (111), séparées par un superréseau de marches monoatomiques parallèles. Cette structure est partagée par un grand nombre de surfaces vicinales qui sont constituées de terrasses à empilement compact séparées par des marches monoatomiques [40]. La succession des terrasses et des marches reconstitue l'orientation globale de la surface. La surface vicinale peut être caractérisée par l'angle $\theta$ que fait le vecteur normal à la surface macroscopique avec le vecteur normal à la surface des terrasses. On peut alors écrire l'énergie de la surface en fonction de cet angle $\theta$:

$$\gamma(\theta,T) = \gamma_0 + \frac{\beta(T)}{h} \cdot |\tan\theta| + \frac{B(T)}{a_{//}h^3} \cdot |\tan\theta|^3 \qquad (6.1)$$

Le premier terme $\gamma_0$ est l'énergie de surface des terrasses. Le deuxième est la contribution des marches monoatomiques. $\beta$ y représente l'énergie par unité de longueur nécessaire pour créer une marche isolée, monoatomique et de hauteur h. Dans le dernier terme, ont tient compte par B des interactions entre les marches. Enfin, $a_{//}$ est la longueur du vecteur de base le long de la marche. Grâce à l'équation (6.1) on peut représenter la tension de surface sous forme polaire. Au début du siècle, Wulff a donné une solution géométrique au problème de la stabilité des faces d'un cristal en fonction du diagramme polaire de $\gamma$ [64]. Plus tard, Herring a analysé la relation existant entre le diagramme de Wulff et le facettement d'une surface[65, 66]. Si $\gamma(\theta)$ est suffisamment anisotrope, une surface d'orientation donnée peut se séparer en de larges facettes constituées d'orientations stables, d'indices de Miller petits. C'est le facettement.

L'équilibre thermodynamique entre l'énergie des terrasses et celle des marches est extrêmement délicat. Des écarts minimes peuvent produire de grande variations dans la morphologie. Parmi les facteurs responsables de ces variations, on peut citer la température [40, 60, 67], le gradient de température le long de la surface [66], la présence d'impuretés adsorbées ou provenant du volume [40, 60, 63, 68], la précision et la régularité de l'orientation [40, 69], etc. Dans le prochain paragraphe, nous allons montrer que, pour Pt(997), le superréseau formé par les marches régulièrement espacées de la phase nominale est stabilisé par l'interaction répulsive entre marches voisines. Nous allons ensuite examiner les déviations de la structure par rapport à la phase nominale. Le reste du chapitre est consacré au facettement, dont nous allons montrer qu'il faut l'attribuer à un changement de l'énergie libre des terrasses.

## 6.3. Stabilité

Afin de caractériser la surface Pt(997), de nombreuses images STM de la surface propre non reconstruite, semblables à la fig.5.3, ont été analysées ligne par ligne. Les largeurs de terrasse mesurées sur les images ont été regroupées en classes correspondant au nombre le plus proche de rangées atomiques entières. La distribution de la largeur des terrasses ainsi obtenue est reproduite sur le graphique de la figure 6.2. Les mesures représentées par des cercles proviennent d'une surface bien préparée et équilibrée à température ambiante. Les losanges décrivent les mesures d'une surface équilibrée à 900K puis "congelée" par trempe (cf. section 6.3). Nous allons comparer ces mesures avec deux modèles différents.

Le modèle TSK ("terrace-step-kink model") suppose l'absence d'interaction entre les marches [40, 70-72]. La sinuosité des marches est limitée uniquement par l'impossibilité de croiser une marche voisine; ce qui correspond en fait à une répulsion entropique g(T) entre les marches. Dans (6.1), on a donc uniquement B(T)=g(T). Le modèle se base sur la description d'une marche fluctuante, de position moyenne x= 0, à égale distance entre deux parois rigides séparées par une distance

2·l. On peut ainsi calculer la probabilité (6.2) de trouver la marche à la coordonnée x [71]. Cette distribution est indépendante de la température.

$$P_{TSK}(x,l) = \frac{1}{l} \cdot \cos^2\left(\frac{\pi \cdot x}{2 \cdot l}\right) \qquad (6.2)$$

Le modèle peut ensuite être généralisé au cas d'un ensemble de marches fluctuantes.

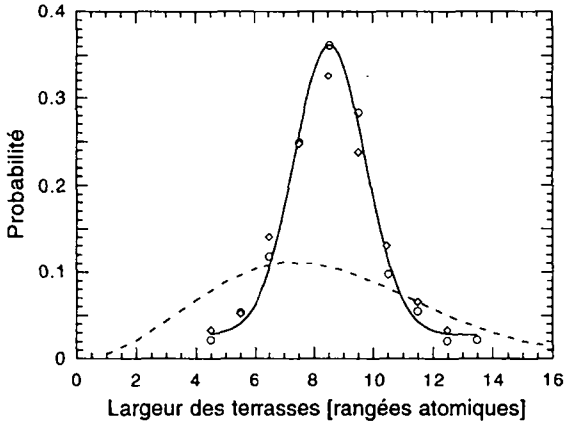



**fig. 6.2:** distribution de la largeur des terrasses sur Pt(997) phase nominale. Les largeurs tirées de l'analyse ligne par ligne de 12 images STM. Les cercles proviennent d'une série d'images mesurées sur une surface équilibrée à température ambiante. La courbe représente le meilleur ajustement au modèle de Williams et Bartlett comprenant une interaction entre les marches. Les losanges proviennent d'une surface équilibrée à 900K puis trempée. La courbe traitillée est la prédiction du modèle TSK, sans interactions entre les marches (cf. texte).

On peut en déduire la distribution des largeurs de terrasses [71]. Pour une largeur moyenne l des terrasses, cette distribution peut être calculée numériquement. La distribution évaluée pour Pt(997) est représentée par le traitillé sur la figure 6.2. La distribution est asymétrique avec une plus grand proportion de terrasses étroites. La largeur la plus probable est légèrement plus petite que la largeur moyenne. De toute

évidence, d'après la figure 6.2, la distribution calculée par le modèle TSK (sans interaction) n'est pas en accord avec les mesures.

Le modèle dû à Williams et Bartlett [71, 72] suppose, au contraire, l'existence d'un potentiel d'interaction (par unité de longueur) U(x) en plus de l'interaction entropique entre les marches. A nouveau, on peut calculer la probabilité de trouver la marche à la coordonnée x [71]. La fonction obtenue a la forme d'une gaussienne:

$$P_{WB}(x,l) = \frac{1}{w\sqrt{2\pi}} \exp\left\{\frac{-x^2}{2w^2}\right\} \quad \text{avec} \quad w = \left[\frac{3g(T)}{2\pi^2 U''(l) a_{//}}\right]^{1/4} \qquad (6.3)$$

On peut montrer que la distribution de largeur des terrasses peut être approchée par l'équation (6.3) où x est remplacé par (l-x) [71]. Au contraire du modèle TSK, dans ce modèle, la largeur de la distribution dépend de la température. Sur la figure 6.2, on remarque en effet une différence entre les mesures correspondant à une surface équilibrée à basse température et une surface équilibrée à 900K.

La courbe en trait plein tracée sur la figure 6.2 visualise le meilleur ajustement possible du modèle à la mesure de la surface équilibrée à température ambiante. La largeur de la distribution vaut $w = 2.9 \pm 0.1$ Å. De l'expression pour w dans (6.3), on voit que la largeur de la gaussienne dépend de la forme de U. Dans le cas particulier où U(x) est de la forme $A/x^2$. C'est-à-dire que l'interaction entre les marches est élastique ou dipolaire. On a [71]:

$$B(T) = \frac{g(T)}{4} \cdot \left(1 + \sqrt{1 + \frac{2\pi^2 A a_{//}}{3g(T)}}\right) \qquad (6.4)$$

Selon (6.3), le quotient w/l pour $U(x) = A/x^2$ est une mesure direct du rapport A/g, où g est l'interaction entropique définie plus haut. D'après l'ajustage de la figure 6.2, $w/l = 0.14$ et donc $A/g = 59.6/a_{//}$. Et, d'après (6.4), on a alors $B(T) = 108 \cdot g(T)$. Soit une interaction entre les marches du Pt(997) un ordre de grandeur plus intense que, par exemple, pour le silicium [72] et deux ordres plus intense que la prédiction du modèle TSK qui n'inclut qu'une interaction entropique. La surface est donc bien stabilisée par une interaction répulsive entre les marches.

## 6.4. Changements morphologiques induits par des impuretés

Cette section est basée sur les mesures STM. Nous y présentons deux changements de la structure de la surface induits par l'adsorption d'impuretés. Nous en profitons également pour décrire la méthode de mesure avec le STM.

Les mesures ont été réalisées grâce à un microscope "beetle type" construit au sein de notre groupe. L'instrument, situé dans une enceinte UHV, est couplé à un cryostat. L'échantillon peut être refroidi jusqu'à 150K et chauffé jusqu'à 1500K [73]. Préalablement aux mesures, la spectroscopie Auger a été utilisée pour contrôler soigneusement la propreté de la surface. Les changements de morphologie apparaissent à des températures qui ne sont pas directement accessibles à la mesure STM, la méthode de la trempe ("quenching") a été employée [74]. Avec cette méthode, la surface est d'abord équilibrée à la température désirée (recuit); puis, la configuration à haute température est figée en refroidissant la surface très rapidement jusqu'à température ambiante (trempe). Il devient ainsi possible d'étudier la morphologie à haute température.

Les deux images de la figure 6.3. concernent une surface volontairement contaminée. La figure 6.3a reproduit la mesure d'une surface recouverte de quelques pour-cent de carbone. Les atomes de carbone piègent les marches et induisent d'importantes distorsions locales du superréseau. Le même carbone, en quantités minimes, peut induire le facettement sur certaines surfaces comme le Si(112) [70]. La figure 6.3b montre un image de la surface exposée à $10^{-7}$ mbar d'oxygène à 700K. La structure est mixte. On observe des terrasses de la phase nominale avec une marche monoatomique, mélangées apparemment aléatoirement à des terrasses de largeur double suivies de marches également doubles. Des structures apparaissant comme des monticules sur l'image semblent déterminer les points de coalescence des terrasses simples en terrasses doubles. On peut supposer qu'il s'agit d'îlots d'oxygène ou de zones oxydées [59] qui stabilisent la structure. Exception faite de ces monticules, il résulte de nombreuses études que l'oxygène adsorbe

préférentiellement sur les marches [53, 56], ce qui indiquerait un changement de phase dû à la variation de l'énergie de création des marches [75].

Dans les mêmes conditions d'exposition à l'oxygène, G. Mechtersheimer et al. ont observé, dans des mesures de diffusion de l'hélium, un pic intermédiaire entre les pics de la phase nominale. Ils ont attribué cette figure de diffraction à une phase homogène de marches doubles ("step-doubling") [58]. Lors de nos propres expériences de diffusion de l'hélium (cf. section 6.4), nous n'avons pas observé le même phénomène. Notre résultat semble plutôt confirmer la structure irrégulière des terrasses exhibée par les images STM.

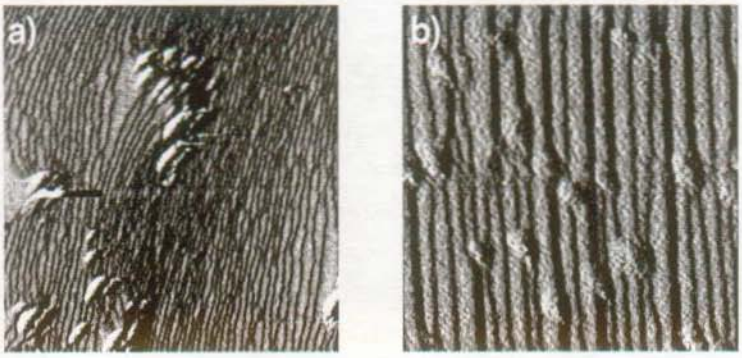



**fig. 6.3:** images STM de la surface volontairement contaminée **(a)** par quelques pour-cent de carbone (860Å × 860Å ) **(b)** par exposition de la surface à $10^{-7}$ mbar d'oxygène à 700K pendant plusieurs minutes.(600Å × 600Å).

## 6.5. Facettement

Dans de nombreux cas, le facettement est produit, comme les changements morphologiques de la section précédente, par l'exposition à un gaz [58, 63, 66, 68]. Les adsorbats modifient alors soit l'énergie libre des terrasses, soit l'énergie de création d'une marche, soit les deux. Au contraire, les cas où le facettement est observé sur une surface vicinale propre, à l'équilibre, sont rares [67, 76].

Pour Pt(997), le facettement a été observé à plusieurs reprises en présence d'oxygène [60, 61] et de carbone [60] adsorbés, mais jamais sur une surface propre. Nous allons présenter ici des résultats indiquant que le facettement peut être obtenu en l'absence de toute impureté détectable. Nous allons voir qu'il se développe en suivant un mécanisme de nucléation et de croissance et qu'il est induit par une instabilité thermique intrinsèque liée à la reconstruction de la surface (111) des terrasses [77, 78].

### 6.5.1. Mécanisme du facettement

Toutes les mesures présentées dans cette section concernent la surface propre. C'est-à-dire avec un taux d'impuretés inférieur à la limite de sensibilité de la mesure Auger. Plusieurs indices permettent de supposer toutefois que des impuretés isolées telles que le calcium ou le carbone, provenant de la masse du cristal [53, 60, 79] par exemple, peuvent jouer un rôle important dans le déclenchement du facettement. Premièrement, le mécanisme du facettement par nucléation et croissance laisse supposer la présence d'un germe, défaut cristallin, accident statistique (collision entre deux marches) ou impureté. Deuxièmement, sur les deux cristaux employés pour les mesures, l'un est resté pendant près de trois ans dans l'UHV, sauf quelques brèves interruptions. Il a été nettoyé par bombardement ionique quasi quotidiennement et conservé en permanence à une température élevée (env. 700K). Les mois passant, il a été de plus en plus difficile d'obtenir le facettement. Il est naturel d'attribuer ce phénomène à la diminution des impuretés.

L'augmentation de la température peut modifier l'énergie libre des terrasses ou des marches, entraînant ainsi une instabilité orientationelle et le facettement [60, 69]. Le changement de l'énergie libre des terrasses semble être à l'origine du facettement de Pt(997).

Les travaux de Needs et al [80] ont montré qu'à basse température la surface Pt(111) est le siège d'une tension élastique relativement importante d'environ 0.35 eV/Å$^2$. La surface est en tension (dans l'acception opposée à compression). La densité d'atomes est trop faible et la surface tend à se contracter pour relâcher la tension et diminuer l'énergie libre de surface $\gamma_0$. La surface Pt(111) a, de ce fait, une tendance intrinsèque à la reconstruction en incorporant des atomes supplémentaires dans la surface. Ce type de reconstruction a été démontré expérimentalement par Bott et al. [77] en déposant du platine sur la surface. Sandy et al. [78] ont obtenu le même type de reconstruction en chauffant la surface jusqu'à 1300K et plus. Dans la phase reconstruite, les atomes en surnombre créent un réseau hexagonal de parois de domaines d'une longueur typique de 100 à 200Å, facilement reconnaissable sur les images STM [77]. Ce réseau de parois ne peut se développer que sur une aire suffisamment grande. Le facettement du Pt(997) permet la résorption de la tension dans les terrasses par reconstruction des facettes (111).

Dans les paragraphes suivants, consacrés aux mesures STM et de diffraction de l'hélium, nous allons décrire l'évolution du facettement avec la température et mettre en évidence la reconstruction des terrasses comme origine du facettement.

### 6.5.2. Mesures STM

La fig. 6.4a présente une image de la surface équilibrée à 920K. La morphologie de la phase nominale apparaît encore stable, semblable à la structure à basse température, avec seulement une légère augmentation du taux d'irrégularités et quelques terrasses ayant deux ou trois fois la largeur nominale. A 980K, sur l'image 6.4b, la taille et le nombre des régions perturbées augmente. A 1060K, figure 6.4c, La taille de ces régions augmente encore, mais leur nombre ne varie plus. A 1160K, sur la figure 6.4d, on observe le facettement complet de la région observée.

structure légèrement marquée qui pourrait correspondre au parois de domaine citées précédemment. Nous laissons toutefois l'argumentation décisive aux mesures de diffusion de l'hélium.

Cette transformation n'est pas homogène. Même à 1150K, la surface n'est que partiellement facettée. La figure 6.5b montre la coexistence des deux phases: nominale et facettée. La frontière est extrêmement abrupte entre les deux phases. Aucune impureté ne semble la stabiliser. On découvre aussi une certaine régularité

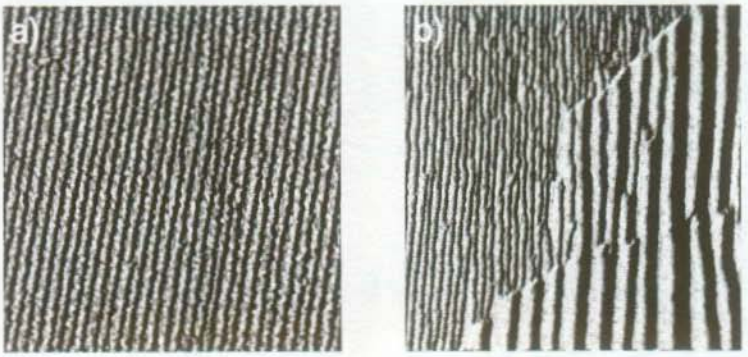



**fig. 6.5:** **(a)** reproduction de l'image proposée au chap. 5 montrant la surface dans sa phase nominale (600Å × 600Å ) à basse température **(b)** limite entre deux domaines de la surface partiellement facettée à 1150K(880Å × 880Å).

des facettes qui semblent s'ordonner en un réseau unidimensionnel quasi périodique. Pour comparaison, la figure 6.5a reproduit une image de la phase nominale à basse température.

### 6.5.3. Mesures de diffraction de l'hélium

Les mesures de diffraction de l'hélium offrent l'avantage de pouvoir être réalisées à haute température, dans le domaine où survient le facettement. Elles fournissent une image globale de la surface qui permet d'estimer la proportion facettée de

Cette série d'images illustre clairement le processus de nucléation de domaines qui se développent ensuite en facettes. Le nombre de centre de nucléation augmente jusqu'à atteindre une densité de saturation. Ensuite, les régions perturbées croissent jusqu'à former par coalescence une surface facettée.

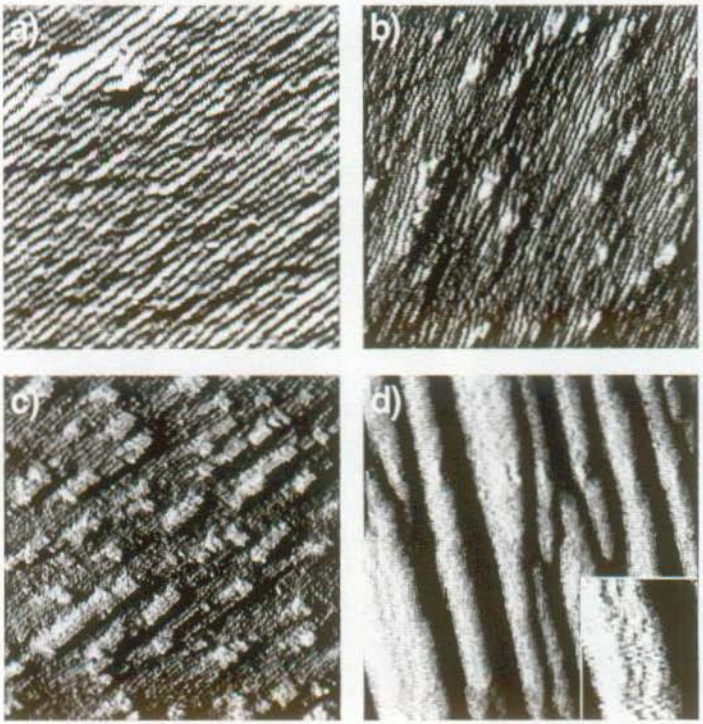



fig. 6.4: Evolution de la morphologie de la surface Pt(997) en fonction de la température. **(a)** 920K (750Å × 750Å ) **(b)** 980K (1200Å × 1200Å ) **(c)** 1060K (1200Å × 1200Å ) **(d)** 1160K (1200Å × 1200Å ), l'insert est un agrandissement de l'image montrant la structure d'une facette.

On peut trouver une première indication de la reconstruction des facettes sur l'image 6.4d. L'encart montre un agrandissement de l'une des facettes. On y remarque une

l'échantillon. Elles permettent de mettre en évidence les composantes périodiques de la structure.

Au chapitre 5, nous avons étudié la diffraction de la surface Pt(997) propre dans la phase nominale. Même en présence d'une certaine irrégularité des terrasses, les spectres ne sont pas fondamentalement modifiés. Par contre, lors du facettement, un pic supplémentaire apparaît. Les spectres mesurés sont décrits par l'addition de deux

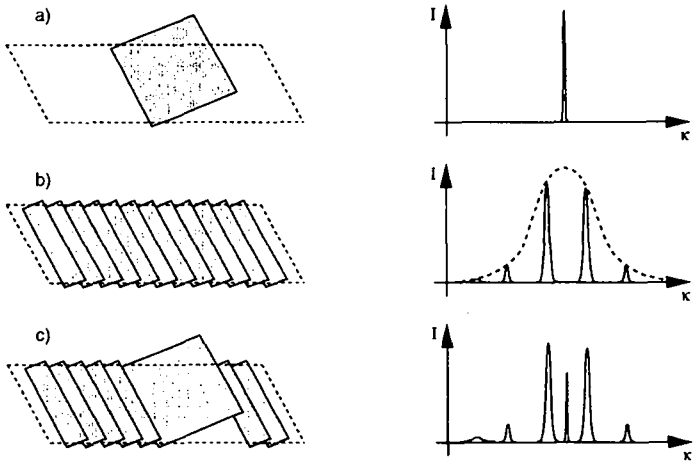



**fig. 6.6:** Schéma de la surface et de la figure de diffraction correspondante **(a)** réflexion due à une terrasse (111) beaucoup plus large que la longueur d'onde **(b)** figure de diffraction de la phase nominale du Pt(997) hors condition idéale **(c)** figure de diffraction du Pt(997) facetté.

contributions.

La première contribution est celle de la région non perturbée. C'est le spectre désormais bien connu de la phase nominale (figure 6.6b). La position des pics est déterminée par la loi de Bragg. Elle dépend donc de l'angle d'incidence et de la longueur d'onde.

La seconde contribution provient des facettes. La largeur des facettes est beaucoup plus grande que la longueur d'onde de l'hélium et la corrugation de la surface est négligeable. La contribution au spectre de diffraction correspond à une réflexion

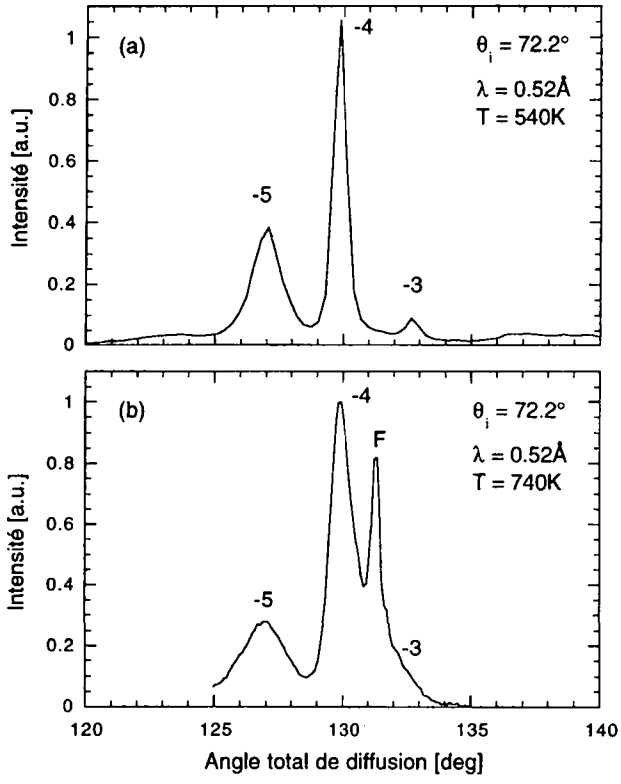



**fig. 6.7:** figure de diffraction du Pt(997) **(a)** spectre de diffraction de la structure nominale **(b)** spectre de diffraction de la surface partiellement facettée. Les chiffres indiquent l'ordre de diffraction des pics de la phase nominale. La lettre F désigne le pic des facettes.

spéculaire sur la surface (111) (figure 6.6a). La direction du pic est donnée par les angles microscopiques $\phi_i = \phi_f$ ou, de manière équivalente, les angles macroscopiques

$\theta_f = \theta_i - 2\alpha$ définis précédemment. Le pic n'est pas dispersif. Sa largeur est due uniquement à la dispersion angulaire de l'instrument.

Hors de la condition idéale (cf. chapitre 5), les facettes se signalent par un pic intercalé entre deux pics de la phase nominale (figure 6.6c). La figure 6.7 compare, pour les mêmes conditions de diffusion, un spectre expérimental de la phase nominale à basse température (a) avec un spectre de la surface partiellement facettée (b). Dans cette dernière figure, le pic désigné par F provient des facettes.

Dans la condition idéale, par contre, puisque le pic de diffraction principal est dans la direction de spécularité des terrasses (5.7), il est confondu avec le pic des facettes. Comme le pic des facettes n'est pas dispersif, une composante polychromatique vient s'ajouter au signal hautement monochromatique provenant de la phase nominale. Ce phénomène est très dommageable pour l'utilisation du Pt(997) comme élément d'analyse spectrométrique.

La position du pic des facettes ne varie pas avec la longueur d'onde du faisceau. Les pics de la phase nominale, par contre, obéissent à la loi de Bragg. Si on varie la longueur d'onde du faisceau, comme sur la figure 6.8, le pic des facettes reste immobile dans le spectre alors que les pics de la phase nominale dérivent. Cette propriété permet de s'assurer de la nature du pic. Elle a également été utilisée pour calibrer avec précision la géométrie et l'énergie.

A partir des mesures de diffraction, on peut estimer la proportion facettée de la surface. Puisque ce sont les intensités provenant de chaque phase qui s'additionnent, si la diffusion inélastique et diffuse est négligeable, on peut écrire simplement:

$$\left(\frac{dI}{d\Omega}\right)_{tot} = \left(\frac{dI}{d\Omega}\right)_{facettes} + \left(\frac{dI}{d\Omega}\right)_{ph.\ nomin.} \tag{6.5}$$

avec la conservation de l'intensité incidente:

$$\int d\Omega \cdot \left(\frac{dI}{d\Omega}\right)_{tot} = I_0 \tag{6.6}$$

Pour un spectre mesuré à incidence $\theta_i$ fixe, le rapport de l'aire sous le pic des facettes à l'aire totale sous la courbe est une mesure de la proportion facettée de la surface.

La figure 6.9 montre l'évolution du facettement en fonction de la température. Le

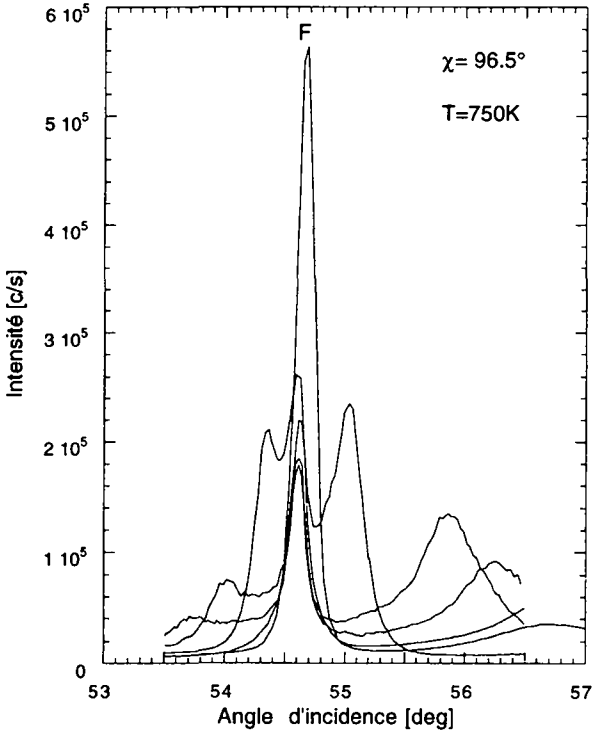



**fig. 6.8:** Spectres de la surface partiellement facettée à 750K. La longueur d'onde du faisceau varie selon les courbes entre 0.9Å et 1.05Å. On remarque le pic (F) des facettes, immobile alors que les pics provenant de la phase nominale dérivent avec la longueur d'onde.

facettement devient visible dès 750K, c'est-à-dire 200 à 300K avant les premiers indices dans les images STM. La différence peut provenir de la technique de mesure ou de la préparation de la surface, comme déjà mentionné dans l'introduction de cette section. La croissance de la hauteur du pic des facettes semble linéaire dans le

domaine de température étudié, traduisant une augmentation identique de la portion facettée de la surface.

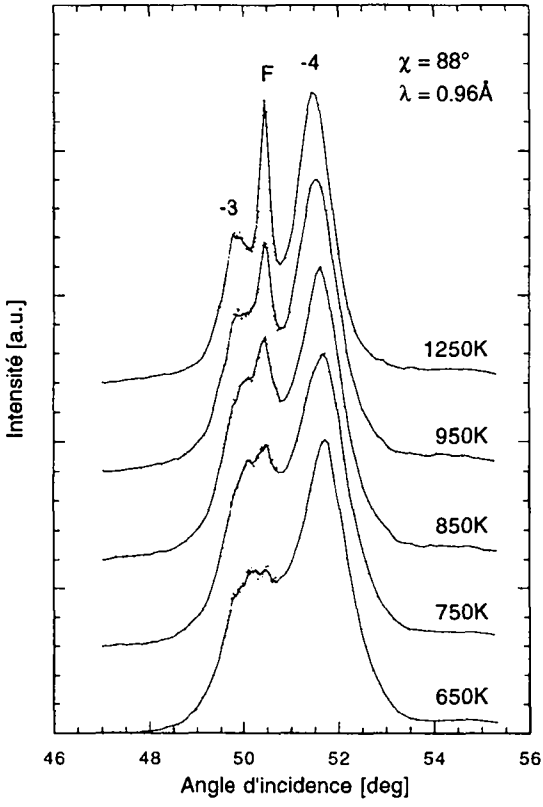



**fig. 6.9:** Evolution du facettement en fonction de la température entre 650K et 1250K. La lettre F désigne le pic des facettes. Les nombres désignent les pics de la phase nominale. Les spectres sont normés d'après la hauteur du pic de diffraction n= -4.

La figure 6.10 montre une mesure détaillée du pic des facettes. Cette mesure a été obtenue après avoir équilibré la surface à 1200K puis effectué une trempe jusqu'à 160K. Pour référence, les cercles noirs décrivent le pic de la condition idéale la plus

proche. Le sommet des deux mesures a été fixé sur un transfert d'impulsion nul pour comparaison. Sur le pics des facettes, on remarque d'abord un pic secondaire bien marqué à 0.013Å$^{-1}$. On peut l'attribuer à l'ordonnancement des facettes déjà noté sur les images STM. Les deux autres structures à 0.043Å$^{-1}$ et 0.084Å$^{-1}$, correspondant à une distance de 120Å dans l'espace réel, sont à attribuer à la reconstruction de la surface (111) des facettes.

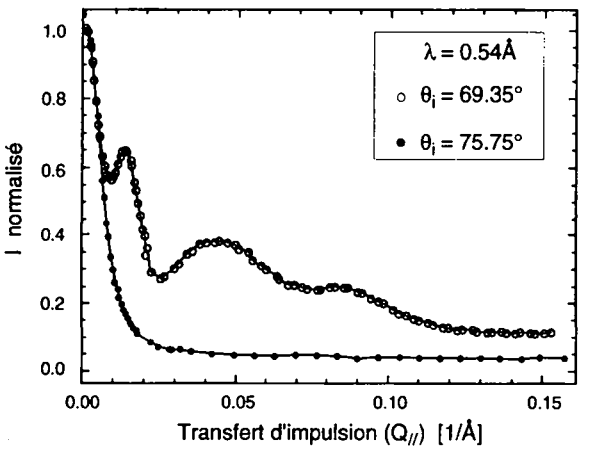



**fig. 6.10:** Détail de deux mesures de diffraction. Les cercles ouverts proviennent de la mesure du pic des facettes. Les cercles noir, proviennent d'un pic dans la condition idéale.

## 6.6. Synthèse

Dans ce chapitre, nous avons vu que la phase nominale de la surface (997) du platine est stabilisée par une forte répulsion élastique entre les marches. Nous avons illustré par des mesures STM les modifications induites par le carbone et l'oxygène. Finalement, nous avons montré par des mesures STM et de diffraction de l'hélium que la surface Pt(997) est thermiquement instable. Le facettement peut survenir sur une surface propre, en l'absence de toute impureté détectable. Le facettement est lié à une réduction de l'énergie libre de la surface par reconstruction des facettes.

# 7. Adsorption du xénon sur Pt(997)

## 7.1. Motivation de l'étude

Les études sur l'adsorption des gaz rares et en particulier du xénon sur les surfaces métalliques sont multiples. Les méthodes d'investigation employées sont très variées: spectroscopie Auger, diffraction des électrons lents (LEED) [81-88], photoémission [52, 83, 86, 89], spectroscopie de désorption (TDS)[84, 86, 90], microscopie à effet tunnel (STM) [91, 92], etc. Néanmoins, la diffraction et spectrométrie de l'hélium reste l'une des méthodes les mieux adaptées. Elle présente une grande sensibilité au faibles taux de recouvrement, mais permet également l'étude de la croissance sur plusieurs couches. Quel que soit l'état du système, elle ne le perturbe en aucun cas.

Depuis longtemps, la physisorption des gaz rares sur les surfaces métalliques est utilisée comme modèle pour décrire la structure et les transitions de phase bidimensionnelles des espèces adsorbées sur la surface des solides. Les interactions entre atomes des gaz nobles sont relativement simples et faciles à déterminer d'après les études de la phase gazeuse. L'énergie d'interaction entre les atomes adsorbés et la surface est faible. L'interaction entre adatomes domine, facilitant la comparaison avec les modèles théoriques. Le rôle des défauts du substrat et en particulier des marches est depuis longtemps un sujet de controverse. La surface Pt(997), avec sa grande densité de marches régulières, et la diffusion de l'hélium, technique

absolument non perturbatrice, offre une occasion unique d'apporter de nouveaux éléments à la discussion. L'étude d'une surface vicinale, constituée de marches et de terrasses régulièrement espacées, est le premier pas vers la compréhension des surfaces réelles.

La grande densité des marches est bien sûr la différence principale entre une surface vicinale et une surface quasi plane, constituée de larges terrasses irrégulières. Mais en plus, les terrasses ont une extension limitée (3 à 20 atomes de large); Les adsorbats ne peuvent pas constituer d'ordre à longue portée dans la direction perpendiculaire aux marches. La périodicité d'une structure formée par les atomes sur les terrasses est brisée, selon une dimension, par les marches. La taille d'éventuels îlots d'adsorbats est également limitée par la présence des marches. Ils ne peuvent croître que dans la direction parallèle aux marches. Le potentiel périodique de la surface et l'interaction entre les marches peuvent modifier sensiblement les conditions d'adsorption sur les différents sites. D'autres propriétés moins évidentes seront discutées dans le cours de ce chapitre.

Les études précédentes ont généralement favorisé l'étude de l'adsorption sur des surfaces homogènes, ne comportant que quelques marches représentant des défauts isolés et distribués aléatoirement[81, 82, 85, 91-94]. Seules quelques unes ont abordé la problématique de l'adsorption sur une surface constituée de terrasses périodiques [83, 84, 86, 90, 95]. Pour diverses raisons, les études existantes sont souvent limitées à certains domaines de température ou de recouvrement particuliers. Le but de ce chapitre et de la présente recherche est de fournir un tableau aussi détaillé que possible de l'adsorption du xénon sur le Pt(997), tant du point de vue de la thermodynamique des états d'équilibre que de la cinétique d'adsorption. L'étude s'étend à toute la gamme de température depuis 35K jusqu'à la désorption complète (≈ 170K) et depuis la fraction de monocouche à la croissance multicouches.

## 7.2. Intensité diffractée par un système d'adsorption

### 7.2.1. Principe des mesures

Afin de pouvoir comprendre l'adsorption d'un gaz sur une surface, il faut décrire la structure formée par les adsorbats en fonction du taux de recouvrement, c'est-à-dire du nombre d'atomes adsorbés par unité de surface. Si l'adsorption se poursuit après la première couche, il faut aussi décrire la structure tridimensionnelle du film pendant la croissance. La structure des adsorbats et leur distribution latérale dépend de l'énergie d'interaction des atomes adsorbés entre eux et avec les atomes de la surface. La structure en fonction du recouvrement fournit des informations sur le mécanisme et la thermodynamique de l'adsorption.

L'intensité d'hélium diffractée par la surface est très sensible aux structures produites par les adsorbats [51, 81, 82, 96, 97]. Le faisceau réfléchi spéculairement est particulièrement influencé par les structures produisant une réflexion diffuse. Les ordres de diffraction supérieurs apportent des informations sur les structures périodiques. Dans les cas simples par exemple, leur intensité dépend de la corrugation de la structure et leur largeur dépend de la largeur des domaines présents sur la surface.

Deux types de mesures principaux sont utilisés avec la diffraction de l'hélium: la mesure de l'intensité en fonction de l'exposition au gaz présent dans l'enceinte (mesure cinétique) et la mesure en fonction des variables d'état lorsque la surface est à l'équilibre avec le gaz présent dans l'enceinte (mesure à l'équilibre). Dans les deux cas, le taux de recouvrement n'est pas connu. Il doit être obtenu en général par une autre méthode de mesure, par exemple la spectroscopie Auger. Dans certains cas, le taux de recouvrement peut être déduit de la mesure elle-même; par exemple dans les mesures cinétiques, grâce à une rupture de pente ou des oscillations périodiques de l'intensité.

L'intensité d'hélium est mesurée pour une géométrie de diffusion et une longueur d'onde du faisceau incident, fixes. En général, lorsque le substrat est une surface plane, la réflexion spéculaire de l'hélium est suffisamment riche en informations pour fournir une bonne description de l'adsorption. Si les adsorbats forment une structure périodique, on peut mesurer l'intensité d'un pic de diffraction correspondant à cette structure. Pour une surface vicinale, les définitions de spécularité et d'ordre de diffraction ne sont plus aussi claires. Il n'y a plus de spécularité à proprement parler. L'intensité dans la direction spéculaire des terrasses peut être nulle. La structure périodique du substrat domine la figure de diffraction. Les contraintes sont multiples; les possibilités de mesure fortement réduites.

Dans les paragraphes suivants, nous décrirons d'abord la relation entre l'intensité du faisceau diffracté et l'adsorption du gaz sur la surface. Nous commencerons par discuter les modèles existant pour l'adsorption sur une surface plane avant de les étendre au cas d'une surface vicinale.

### 7.2.2. Intensité en fonction du recouvrement pour une surface plane.

Dans cette section, nous allons introduire une méthode pour déterminer la distribution des adsorbats sur une surface plane grâce à la mesure de l'intensité diffusée par la surface en fonction du recouvrement. Le recouvrement $\Theta$ exprime le nombre d'adsorbats par atome du substrat. La forme de la courbe peut être déduite de modèles simples. En comparant les courbes mesurés avec les différents modèles, nous serons capable de déterminer la distribution des adsorbats. Suivant la démarche adoptée par Poelsema [51, 97, 98], nous considérerons dans un premier temps des adsorbats ayant une réfléctivité négligeable, avant de traiter un cas de réfléctivité non nulle.

La description adoptée est basée sur des considérations géométriques. Une section efficace "quantique" F est associée à chaque adsorbat. Elle exprime l'atténuation de l'amplitude de l'onde d'hélium réfléchie par un adsorbat isolé. Cette description, basée sur l'amplitude plutôt que l'intensité, permet de tenir compte des effets

d'interférence liés à la réflexion sur les adsorbats comme nous le verrons plus loin. F à la forme d'une aire sur la surface. Ces aires couvrent la surface et peuvent se chevaucher. L'importance du chevauchement dépend du type d'interaction entre les adsorbats et du recouvrement.

## Adsorbats ayant une réflectivité négligeable

### Limite de grande dilution

Dans la limite de très grande dilution, il n'y a pas de chevauchement entre les aires perturbées par les adsorbats, l'atténuation de l'amplitude $A_S$ réfléchie par la surface est donnée par [51]:

$$1-A_S/A_0 = nF = \Theta n_s F \qquad (\Theta \ll 1) \tag{7.1}$$

où $A_0$ est l'amplitude réfléchie par la surface propre, n la densité superficielle des adsorbats, $n_s$ la densité superficielle des atomes du substrat et $\Theta = n/n_s$ le recouvrement par les adsorbats. L'intensité vaut:

$$I/I_0 = (A_S/A_0)^2 = (1-\Theta n_s F)^2 \tag{7.1'}$$

Lorsque le recouvrement tend ver zéro ($\Theta \rightarrow 0$, dilution infinie), la décroissance de l'intensité peut être approchée par le développement au premier ordre:

$$I/I_0 \approx 1 - 2\Theta n_s F = 1-\Theta n_s \Sigma \tag{7.1''}$$

La dépendance est linéaire et fournit une relation simple entre la section efficace et le recouvrement. Comme le montre (7.1''), la section efficace F peut être reliée à la section efficace classique par $\Sigma=2F$ [51]. Les équations (7.1) à (7.1'') sont en principe toujours valables pour des recouvrements très faibles, quelle que soit l'interaction entre les adsorbats. Elles permettent de déterminer de façon simple la section efficace.

Pour le xénon, le monoxyde de carbone ou encore l'oxygène $\Sigma$ est de l'ordre de 100 $Å^2$ [51]. La section efficace $\Sigma$ est beaucoup plus grande que la surface typique occupée par un atome dans le réseau d'une surface métallique. La relation (7.1) n'est

déjà plus valable pour un recouvrement de quelques pour-cent. Le chevauchement des aires perturbées par les adsorbats devient très vite important.

#### Adsorbats distribués aléatoirement

Considérons des adsorbats distribués aléatoirement sur la surface. Cette morphologie apparaît lorsqu'il n'y a pas d'interaction latérale ou quand la mobilité des adsorbats est suffisamment faible pour qu'ils ne puissent plus se déplacer après l'adsorption. Si les adsorbats occupent seulement quelques sites particuliers de la maille du substrat, des considérations géométriques décrites en détail par Poelsema [51] conduisent à l'équation (7.2) ci-dessous:

$$I/I_0 = (1-\Theta)^{2Fn_s} = (1-\Theta)^{\Sigma n_s} \qquad (7.2)$$

Cette relation n'est valable que si $F \gg 1/n_s$. Si certains sites sont interdits et que la densité maximale d'adsorbats est une fraction m de celle du substrat, la relation devient:

$$I/I_0 = (1-m\Theta)^{\Sigma n_s/m} \qquad (7.2')$$

L'intensité est une fonction monotone qui décroît très rapidement. Elle est proche d'une exponentielle si $\Sigma$ est grand.

#### Répulsion entre les adsorbats

S'il y a répulsion entre les adsorbats, le chevauchement sera faible même pour des recouvrements importants la forme est celle de l'équation (7.1'). L'intensité en fonction du recouvrement forme un arc de parabole.

$$I/I_0 = (1-\Theta n_s F)^2 \qquad (7.3)$$

cette relation n'est valable que si le recouvrement maximal est limité à $\Theta_{max} \leq 1/n_s F$.

#### Attraction entre les adsorbats (formation d'îlots)

Dans ce cas, les adsorbats coalescent pour former des îlots compacts sur la surface. La densité d'atomes à l'intérieur des îlots est 1/U et la surface moyenne occupée par

un adsorbat est donc U. Le recouvrement maximal est naturellement $\Theta_{max} = 1/n_s U$. Il faut distinguer deux cas limite. Si la taille des îlots est plus petite que la largeur de transfert de l'instrument utilisé, l'atténuation de l'amplitude réfléchie est proportionnelle au recouvrement. L'intensité est donnée par:

$$I/I_0 = (A_S/A_0)^2 = (1-\Theta n_s U)^2 \tag{7.4}$$

Si au contraire la taille des îlots est beaucoup plus grande que la largeur de transfert, il y a sommation incohérente et l'intensité est donnée par:

$$I/I_0 = 1-\Theta n_s U \tag{7.5}$$

Si le nombre d'îlots est réduit et que ceux-ci deviennent rapidement plus grands que largeur de transfert, (7.5) est valable même pour de très faibles recouvrements.

On peut remarquer que les formes (7.4) et (7.5) ne dépendent pas du potentiel d'interaction entre adsorbats et atomes d'hélium. Seule la densité des îlots intervient. Celle-ci peut être déterminée en général assez facilement. Souvent U est beaucoup plus petit que F ce qui permet de distinguer entre l'interaction répulsive et attractive.

**Croissance des adsorbats à partir de marches (step-flow)**

Il s'agit d'un cas particulier du précédent. Le terme step-flow est en principe réservé aux systèmes homoépitaxiaux, mais, par abus de langage, on l'étend à la croissance de couches d'adsorbats à partir des marches de la surface. Nous verrons qu'il revêt une importance particulière pour l'adsorption sur les surfaces vicinales. Il sera l'objet d'une section séparée et nous n'entrerons pas dans les détails ici. Notons seulement que les îlots d'adsorbats sont pratiquement infinis dans la direction parallèle aux marches. Si le plan de diffusion est perpendiculaires aux marches, l'intensité en fonction du recouvrement est donnée par (7.4) tant que la largeur de la bande d'adsorbats est plus petite que la largeur de transfert. Elle devient (7.5) lorsque la bande est beaucoup plus large que la largeur de transfert.

### Adsorbats ayant une réflectivité non négligeable

$I_1$ étant l'intensité réfléchit par la monocouche d'adsorbats complétée, définissons la réflectivité r des adsorbats par $r=I_1/I_0$. Si r n'est pas négligeable, il faut tenir compte de la contribution des adsorbats dans l'intensité réfléchie par la surface. C'est en particulier le cas lorsque le substrat et les adsorbats sont de la même espèce chimique. Si l'on considère un instrument idéal, c'est-à-dire avec une largeur de transfert infinie, l'amplitude réfléchie totale $A_{tot}$ est la somme complexe des contributions du substrat et des adsorbats:

$$A_{tot} = A_S + A_A e^{i\varphi} \tag{7.7}$$

$A_S$ est l'amplitude provenant du substrat, $A_A$ celle provenant des adsorbats et $\varphi$ la différence de phase entre les deux ondes.

On peut montrer que l'amplitude provenant de l'aire couverte par les adsorbats et celle de l'aire découverte obéissent à des lois complémentaires [51]. Les lacunes dans la couche d'adsorbats peuvent être traitées comme des objets ayant à peu près la même section efficace que les atomes adsorbés et subissant les mêmes types d'interactions. Les amplitudes $A_S$ et $A_A$ sont décrites par une loi identique. Aux deux termes, on applique un même modèle parmi ceux établis pour le cas de réflectivité nulle. Mais, pour $A_A$, l'amplitude sera atténuée d'un facteur $R= \sqrt{r}$ et la variable $\Theta$ sera remplacée par $(1-\Theta)$.

$$\frac{A_{tot}}{A_0} = \frac{A_S(\Theta)}{A_0} + R \cdot \frac{A_S(1-\Theta)}{A_0} \cdot e^{i\varphi} \tag{7.8}$$

#### Exemple

Considérons des adsorbats formant des îlots. $A_S/A_0$ est donnée par (7.4). On peut l'exprimer en fonction de $\Theta'= \Theta/\Theta_{max}$:

$$\frac{A_{tot}}{A_0} = (1-\Theta') + R\cdot\Theta'\cdot e^{i\varphi} \tag{7.9}$$

chaînes linéaires d'atomes, mais devient importante pour des îlots. La figure 7.1 illustre schématiquement cette disposition. Le bord des structures formées par les adsorbats diffusera de façon beaucoup plus prononcée que le coeur. La réflexion dans la direction spéculaire est intense si la longueur des bords des domaines couverts par les adsorbats est petite par rapport à leur surface.

Un cas particulier est constitué par des chaînes d'adsorbats décorant les marches du substrat. Si ces chaînes se trouvent au pied de la marche, elles peuvent être vues par

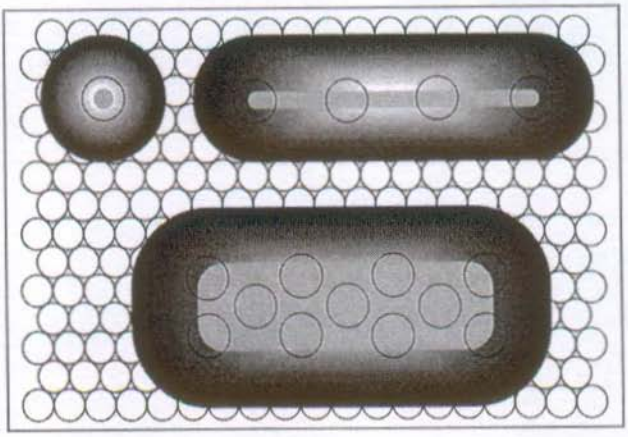


**fig. 7.1:** Représentation schématique de l'effet des bords dans la réflectivité des structures d'adsorbats. Les adsorbats sont représentés par des cercles vides, les atomes du substrat par des sphères gris clair. La réflectivité de l'aire perturbée est symbolisée par différents niveaux de gris, le plus clair étant le plus réflectif.

l'hélium comme un prolongement de la terrasse supérieure avec une réflectivité importante.

Cette description simple permet de rendre compte de variations dans l'intensité en fonction du recouvrement, que ne rendent pas les modèles précédents. Elle peut jouer un rôle important dans la description des mesures de croissance step-flow sur une surface vicinale.

Si $\varphi$ vaut $\pi$, il y a interférence déstructive entre les deux niveaux (anti-phase) et l'intensité en fonction du recouvrement prend une forme parabolique. L'intensité est nulle en $\Theta' = 1/(1+R)$:

$$\frac{I}{I_0} = \left[\frac{A_{tot}}{A_0}\right]^2 = \left[1-(1+R)\cdot\Theta'\right]^2 \qquad (7.10)$$

Si $\varphi$ vaut zéro, il y a interférence constructive entre les deux niveaux (en-phase) et la réflectivité décroît de façon monotone vers la valeur r de la couche complète sans passer par un minimum:

$$\frac{I}{I_0} = \left[\frac{A_{tot}}{A_0}\right]^2 = \left[1-(1-R)\cdot\Theta'\right]^2 \qquad (7.11)$$

Si $\varphi$ prend une autre valeur, la courbe présentera un minimum, mais ne passera pas par zéro.

**Influence des bords de domaines**

Dans la section précédente, nous avons supposé que les adsorbats se comportent comme des taches homogènes ayant simplement un coefficient de réflexion différent de la surface qui les entourent. L'expérience montre qu'ils doivent être plutôt considérés comme des objets tridimensionnels diffractant l'onde incidente hors de la direction de spécularité [7]. On peut par exemple attribuer une forme grossièrement hémisphérique à un adsorbat isolé. Si les adsorbats, se regroupent sous forme de chaînes linéaires, on peut leur associer une forme cylindrique. S'ils forment des îlots, on peut les traiter comme des plateaux aux bords arrondis.

Lorsque le relief associé au domaine perturbé par les adsorbats possède une courbure prononcée, l'essentiel de l'intensité est diffusé hors de la direction de spécularité. Si le relief est plutôt plat, une partie notable de l'intensité est réfléchie dans la direction spéculaire. Quand les adsorbats forment une structure compacte, ils créent au centre de celle-ci une zone plus régulière, relativement plate et réfléchissante, qui est la contribution essentielle dans (7.8). Cette zone est inexistante pour des atomes isolés et dispersés ( par ex. interaction répulsive). Elle est encore négligeable pour des

### Recouvrement supérieur à une monocouche

Lorsque l'adsorption se poursuit au delà de la première couche, on parle d'épitaxie. On distingue trois types principaux de croissance [64]. Le premier est la croissance couche par couche dite également de Frank-Van der Merve. Le second appelé croissance tridimensionnelle ou de Volmer-Weber est exactement l'opposé. Des cristallites tridimensionnels germent dès le début de la croissance. Les première couches ne sont complétées que quand les cristallites possèdent déjà de nombreuses couches. Le troisième est mixte. Quelques couches croissent couche par couche avant que la croissance tridimensionnelle ne débute. On l'associe aux noms de Stranski et Krastanov. Il existe en outre des cas intermédiaires que l'on peut déduire des précédents

Poelsema [51, 98] a décrit la relation entre le type de croissance et l'aspect des courbes de l'intensité d'hélium réfléchie par la surface en fonction du recouvrement. Le modèle était essentiellement destiné à expliquer l'homoépitaxie du platine sur Pt(111). Mais il peut être transposé pour les systèmes hétéroépitaxiaux. Dans cette section nous allons passer en revue les modes de croissances considérés par Poelsema. Nous supposerons ici que l'instrument utilisé est idéal. C'est-à-dire que la largeur de transfert est infinie.

#### Croissance couche par couche (idéale)

La croissance couche par couche idéale est l'un des modes de base cités précédemment. Chaque couche est remplie successivement et la croissance d'une couche ne commence pas avant que la précédente ne soit remplie. Les adsorbats sont très mobiles et le transport de masse entre les couches est parfait, de telle façon que tout adsorbat arrivant sur la couche en croissance rejoigne immanquablement la couche inférieure.

C'est le comportement le plus simple à relier aux mesures de diffusion de l'hélium. On peut facilement étendre le modèle décrit par (7.8) à la croissance de plusieurs couches identiques. Sans entrer dans l'interprétation du facteur r, on peut le considérer ici comme un facteur d'atténuation de l'intensité entre deux couches

successives et non comme une réflectivité. Dans le cas le plus simple, il est identique pour chaque couche. On obtient alors:

$$\frac{I}{I_0}=\left[\frac{A^n_{tot}(\Theta')}{A_0}\right]^2 = r^{(n-1)}.\left[\frac{A^0_{tot}(\Theta'_n)}{A_0}\right]^2 \qquad (7.12)$$

où n est le numéro d'ordre de la couche en croissance et $\Theta'_n$ le recouvrement relatif de cette couche. La figure 7.2 illustre le comportement de l'intensité réfléchie déduit

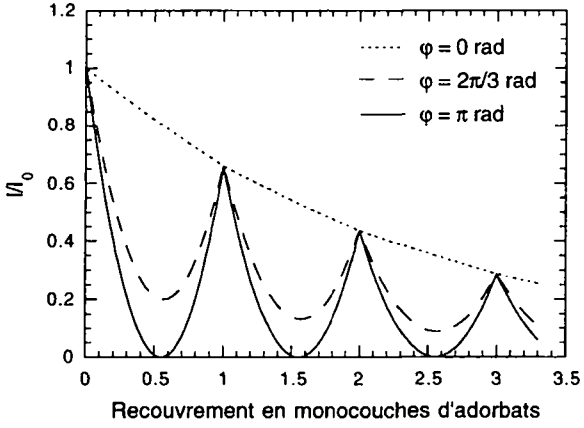



**fig. 7.2:** Croissance couche par couche idéale. Intensité relative du faisceau spéculaire en fonction du recouvrement relatif Θ', courbes calculées selon (7.12) pour différents déphasages, avec r=2/3.

de (7.12) pour des adsorbats subissant une interaction attractive. $A^0_{tot}/A_0$ est donnée dans ce cas par (7.9).

On remarque les oscillations périodiques de forme parabolique. La présence de ces oscillations est la marque de la croissance couche par couche. Les maxima entre chaque oscillation correspondent à la complétion d'une couche. La hauteur de ces maxima ne dépend pas du déphasage entre les couches. Leur position permet de calibrer le recouvrement. Si la réflectivité est la même pour toutes les couches,

comme pour l'homoépitaxie, il n'y a pas d'atténuation (r=1); les oscillations ont toutes la même amplitude.

Le minimum passe par zéro pour la situation anti-phase. Par contre, il n'y a pas de minimum dans la condition en-phase. Les segments sont des arcs de parabole qui décroissent de manière monotone et ne peuvent presque pas être différenciés de segments de droites. Pour les autres déphasages les minima n'atteignent pas zéro et pour chaque courbe observée, deux déphasages sont possibles, $\varphi$ et $2\pi$-$\varphi$.

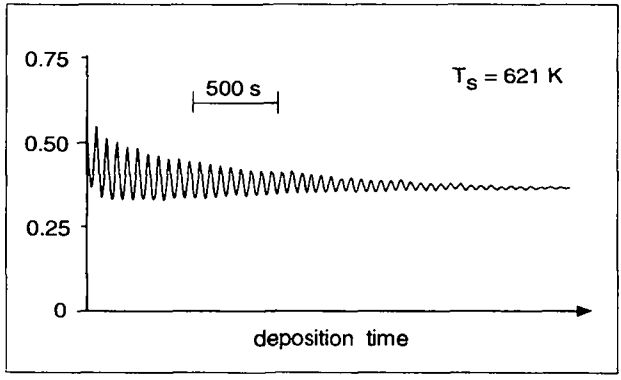



**fig. 7.3:** Mesure de l'intensité spéculaire en anti-phase en fonction du temps de déposition (recouvrement) pour la croissance couche par couche imparfaite du platine sur platine, tirée de[98].

**Croissance couche par couche imparfaite**

Elle apparaît si la croissance d'une couche se fait par la formation d'îlots et qu'une barrière de diffusion trop élevée aux bords de l'îlot ou une mobilité insuffisante des adsorbats empêchent en partie le transport d'atomes d'une couche vers la couche inférieure. Dès qu'un îlot est suffisamment grand, les atomes adsorbés sur celui-ci peuvent former un nouvel îlot et démarrer la croissance d'une nouvelle couche. Plusieurs couches incomplètes sont présentes simultanément sur la surface.

Ce processus entraîne une diminution de la réflectivité et un amortissement des oscillations décrites précédemment pour la croissance couche par couche idéale. La superficie de deux couches successives n'est plus directement complémentaire. De ce fait, même dans une situation anti-phase les minima ne passent plus par zéro. Sur chaque îlot, chaque couche croît à un rythme différent. La corrélation entre les couches diminue. Les oscillations s'estompent au fur et à mesure que la croissance procède. La longueur totale des bords des îlots devient importante. Elle diminue la réflectivité en général tout en ajoutant une contribution due à la réflexion diffuse. La figure 7.3 illustre ce comportement.

**Croissance tridimensionnelle idéale**

Dans ce cas, il n'y a pas de transport possible d'atomes entre les couches. Les adsorbats restent sur le niveau où ils ont été adsorbés. Ils forment sans cesse de nouveaux îlots au sommet des précédents. Il en résulte une morphologie composée de nombreuses couches incomplètes. La surface est recouverte d'empilements pyramidaux d'îlots. Ces empilements sont des défauts tridimensionnels qui produisent une décroissance exponentielle de l'intensité d'hélium réfléchie. Si le recouvrement $\Theta'$ est exprimé en monocouches d'adsorbats, l'intensité est donnée par (7.13) [98]:

$$I/I_0 = \exp(-4\Theta') \qquad (7.13)$$

## 7.3. Adsorption sur une structure vicinale.

### 7.3.1. Validité des modèles établis pour une surface plane

Chaque terrasse correspond à un petit domaine d'adsorption plan quasi indépendant. L'essentiel des modèles établis pour une surface plane peut être transposé sans autre aux surfaces vicinales. En plus, des modes de croissance supplémentaires peuvent apparaître. La mesure et l'interprétation de l'intensité est compliquée par la géométrie du substrat et les phénomènes d'interférences qui en résultent. Chacun de ces points sera l'objet d'un paragraphe distinct.

La largeur des terrasses étant de quelques dizaines d'angstroems seulement, la taille des îlots est limitée dans cette direction. Leur dimension caractéristique est bien inférieure à la largeur de transfert de n'importe quel instrument. La formule (7.7) peut s'appliquer pleinement quelle que soit la distribution latérale des adatomes. On peut remarquer que la distribution des largeurs des terrasses n'influence pas la croissance couche par couche. Chaque couche sera terminée simultanément sur chaque terrasse quelle que soit sa largeur; le nombre d'atomes arrivant sur chaque terrasse étant proportionnel à sa surface. Les variations ne sont dues qu'aux fluctuations statistiques de la densité du flux d'atomes.

Les marches jouent un rôle très important. Elles représentent des sites particuliers d'adsorption[89, 99]. D'autres études ont déjà montré que l'adsorption des gaz rares survient préférentiellement autour de celles-ci [83, 86, 90-92]. Les différents travaux ne s'accordent pas sur le site exact d'adsorption du xénon. Certains privilégient des sites situés au pied des marches [90], alors que d'autres observent par STM une adsorption au sommet des marches [91, 92].

La présence des marches va également largement modifier la section efficace des adsorbats pour les ondes d'hélium. Elle va dépendre très fortement du site exact occupé et de la modification locale des états électroniques. L'analyse faite

précédemment de l'influence des bords des domaines couverts par les adsorbats en est un exemple. De plus, Il n'est pas exclu que le site d'adsorption soit différent selon la température. Une analyse détaillée des mesures de diffraction est nécessaire pour clarifier les différentes interprétations possibles.

### 7.3.2. Croissance step-flow rangée par rangée (unidimensionnelle)

La grande densité des marches sur une surface vicinale et leurs interactions peuvent favoriser l'apparition de nouveaux modes de croissance du film d'adsorbat. Bien que prédits par la théorie [100], ils n'ont pas encore été observés expérimentalement. Nous allons montrer ici que la diffraction de l'hélium est capable de les mettre en évidence.

Nous présentons un modèle proposé par [100] qui suppose que l'influence des marches peut se propager au-delà des sites d'adsorption les plus proches. Elles peuvent ainsi induire un potentiel qui varie pour chaque rangée d'adsorbats parallèle aux marches. Merikoski et al. ont été étudié théoriquement et par simulation numérique l'influence de ce potentiel sur l'adsorption.

#### description et résultats du modèle

Le modèle traite uniquement de la croissance confinée à la première monocouche et se base sur le modèle de Ising. L'adsorption sur chaque terrasse est considérée comme indépendante des phénomènes survenant sur les autres terrasses. On admet en outre l'existence d'un potentiel pour les adatomes qui diminue linéairement avec l'éloignement du pied de la marche (potentiel de rangée).

Le potentiel externe permet, de façon analogue à un potentiel chimique, de faire varier le taux de recouvrement de la surface. On peut alors étudier la distribution des atomes sur la surface en fonction de la température et du recouvrement. On peut ainsi mettre en évidence l'influence du potentiel de rangée. Les simulations

numériques ont été produites pour un réseau carré mais les conclusions sont qualitativement valables pour tout type de réseau.

La première constatation est que l'influence du potentiel de rangée est de provoquer toujours l'adsorption préférentielle sur la rangée la plus proche des marches. La deuxième constatation est que, en dessous de la température critique, il y a séparation de la surface en deux domaines. Le premier est constitué d'un gaz

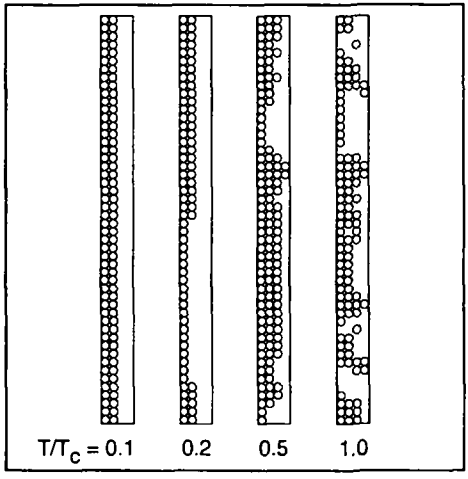



**fig. 7.4:** Instantanés pendant la croissance à différentes températures de la configuration des adsorbats; on observe le passage d'une croissance rangée par rangée à basse température vers une croissance rugueuse près de la température critique. Les images sont tirées de simulations Monte Carlo présentées dans [100].

bidimensionnel d'adsorbats. Le deuxième est une phase dense formée par les adsorbats qui s'agrègent à partir de la première rangée.

Le modèle permet de décrire la forme de l'interface entre les deux domaines (cf. figure 7.4.). A basse température, l'interface est rectiligne. Une seule rangée forme l'interface (deux si la rangée est incomplète). Quand la température augmente, cette interface devient sinueuse (rugueuse). Lorsqu'on atteint la température critique,

l'interface est complétement désordonnée. La température à laquelle l'interface devient rugueuse dépend du taux de recouvrement de la surface.

Une autre manière d'intérpreter les résultats du modèle est en termes de croissance. A température nulle, la croissance est idéale, rangée par rangée, pour tout le domaine de recouvrement, avec une transition abrupte de l'aggrégation d'une rangée à l'aggrégation de la suivante. A suffisamment basse température, ce comportement est conservé pour l'essentiel. La croissance est toujours rangée par rangée et l'interface entre le film dense et le gaz de terrasse est presque rectiligne, mais maintenant l'aggrégation des rangées est progressive (figure 7.4: $T/T_c$=0.1 et 0.2). A plus haute température, la sinuosité de l'interface augmente à partir d'une certaine rangée (taux de recouvrement). Elle peut donner lieu, si la température est assez élevée, à un mode de croissance unidimensionnel analogue au mode de Stranski-Krastanov pour la croissance bidimensionnelle. La croissance commence par être du type rangée par rangée pour devenir rugueuse à partir d'un certain recouvrement (nombre de rangées). Pour une température proche de la température critique, la croissance est totalement rugueuse. Il n'y a plus de corrélation entre le remplissage de chaque rangée (figure 7.4: $T/T_c$=1.0).

La température et le recouvrement auxquels survient le passage de la croissance rangée par rangée à la croissance rugueuse dépend de l'intensité du potentiel de rangée. Pour une hauteur de potentiel entre les rangées de l'ordre de 1% de l'interaction les adsorbats Merikoski et al. citent une valeur de $0.2 \cdot T_c$ [100].

Bien que le travail de Merikoski et al. ne le considère pas, il est également raisonnable de penser que, si le potentiel des rangées n'est pas linéaire (ce qui est plus réaliste), la dépendance en température du mode de croissance peut être différente pour chaque rangée. A chaque température, la croissance à lieu rangée par rangée jusqu'à une certaine rangée avant de devenir rugueuse. Ainsi, on peut reconnaître une analogie presque parfaite avec la croissance de films bidimensionnels épitaxiés.

#### Influence sur l'intensité d'hélium diffusée

Les données expérimentales manquent pour pouvoir construire un modèle fidèle de la variation de l'intensité en fonction du remplissage des rangées. Cependant, les considérations développées précédemment pour la croissance bidimensionnelle peuvent être reprises pour décrire les structures principales des mesures de diffusion d'hélium.

Quand un atome est adsorbé sur une rangée libre , il entraîne une atténuation de l'intensité réfléchie spéculairement à la terrasse. Quand la rangée se remplie, les aires perturbées commencent à se chevaucher. l'atténuation devient moins marquée. Les adatomes finissent par former de longues chaînes continues. La longueur totale des bords de la structure diminue et la réflectivité augmente. Quand la rangée est complète la réflectivité atteint un maximum relatif. La croissance rangée par rangée peut ainsi provoquer l'apparition d'oscillations d'intensité semblables à celles décrites pour la croissance couche par couche.

A la différence de la croissance de couches complètes, la distribution des largeurs des terrasses entraîne une désynchronisation du recouvrement des terrasses. Le décalage est maximal lorsque les terrasses sont environ à moitié couverte. Il diminue ensuite pour s'annuler lorsqu'on atteint la monocouche. Les oscillations de l'intensité s'estompent lorsqu'on approche de $\Theta'=1/2$. Seules les premières oscillations et les dernières seront visibles. En outre, les effets d'ombres traités plus loin et les modifications de la densité d'états électroniques induits par les adsorbats peuvent modifier considérablement l'intensité mesurée.

### 7.3.3. Influence de la géométrie de diffusion

#### Interférence entre terrasses et entre couches d'adsorbats

La première chose dont il faut tenir compte est la présence de différentes hauteurs séparant les diverses couches et terrasses sur la surface. Elles sont représentées sur la figure 7.5. Pour une géométrie de diffraction spéculaire par rapport aux terrasses,

l'effet résultant est décrit par l'équation (7.7) déjà introduite pour une surface plane. Dans le cas le plus simple, il n'y a qu'une seule couche incomplète (croissance couche par couche idéale) ou, s'il y a plusieurs couches incomplètes, les hauteur les séparant $h'_n$ sont identiques et valent h'. La différence de phase $\varphi$ entre deux couches est donnée par:

$$\varphi = 2 \cdot h' \cdot k \cdot \cos\phi \tag{7.13}$$

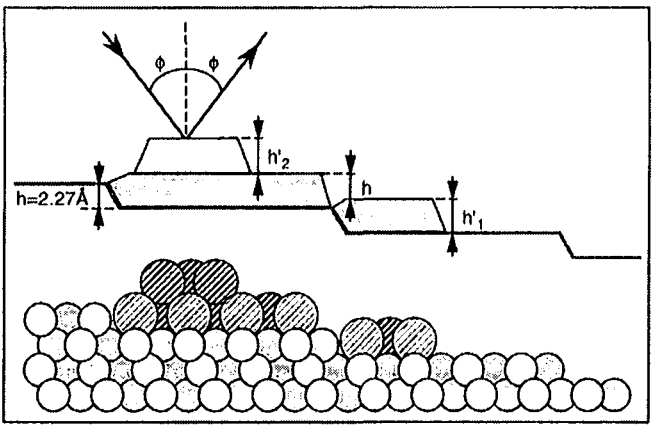



**fig. 7.5:** Schéma montrant les hauteurs séparant les différents niveaux sur la surface. h est la hauteur séparant les terrasses du substrat. $h'_n$ est la hauteur séparant la n-ième couche d'adsorbats de la précédente. Les atomes du substrat sont ombrés. Les adsorbats sont hachurés. $2\phi$ représente l'angle total de diffusion de l'hélium; la spécularité pour les terrasses est satisfaite. Les positions et dimensions sont seulement illustratives.

k étant le nombre d'onde de la radiation et $\phi$ l'angle d'incidence par rapport à la normale à la surface de la terrasse. L'angle d'incidence produisant une interférence constructive, en phase, est donné par:

$$\cos\phi = \frac{n' \lambda}{2 h'} \tag{7.14}$$

avec n' entier et $\lambda$ la longueur d'onde des atomes d'hélium. Pour une situation anti-phase n' doit être demi-entier.

La condition (7.14) ne concerne que la spécularité par rapport à une terrasse. Elle n'influence que le facteur de forme de la figure de diffraction de la surface vicinale. Il faut encore tenir compte du facteur de structure qui, lui, reste inchangé. En effet, la différence de hauteur entre un même niveau sur deux terrasses différentes est toujours celle séparant deux terrasses du substrat. Pour que l'intensité dans la direction de spécularité des terrasse ne soit pas nulle, il faut satisfaire la condition de Bragg pour le superréseau périodique. C'est-à-dire mesurer un pic de diffraction de la surface vicinale propre.

Pour la plupart des pics de diffraction de la surface propre, la distribution de largeur des terrasses joue un rôle important dans l'aspect et la largeur des pics. La distribution de largeur apparente des terrasses est fortement perturbée par la présence d'adsorbats. Pour les raisons déjà discutées au chapitre 3, la configuration dite de condition idéale est la seule qui permette de limiter ces effets et d'avoir une situation bien définie. Dans cette configuration, la surface apparaît du point de vue des atomes d'hélium comme une seule surface plane. Le déphasage entre deux terrasses consécutives vaut $2\pi n$. On retrouve en grande partie la situation évoquée plus haut pour la réflexion spéculaire sur une surface plane. En combinant l'équation (7.14) avec celle (de forme identique) décrivant la condition idéale pour la surface propre, on obtient:

$$\cos\phi = \frac{n\lambda}{2h} = \frac{n'\lambda}{2h'} \tag{7.15}$$

où n est un entier correspondant à l'ordre de diffraction sur la surface propre et h est la hauteur des terrasses pour la même surface. L'équation (7.15) peut se réduire à:

$$n' = n\frac{h'}{h} \tag{7.15'}$$

où n' est soit entier soit demi-entier. Le rapport h'/h doit donc être rationnel et n assez petit pour être observable. Ces conditions sont très restrictives et ne permettent tout au plus que quelques géométries.

En pratique, il faut choisir une géométrie satisfaisant la condition idéale pour le substrat. Ainsi, tous les lieux du substrat sont en phase et on a la spécularité sur les terrasses. La situation est proche de celle d'une surface plane. Dans cette situation, il est parfois possible de satisfaire à peu près (7.14) et retrouver les variations de l'intensité typiques liées à la structure formée par les adsorbats sur les terrasses.

L'ordre zéro de la surface propre doit être traité à part. La condition idéale de cet ordre n'est pas accessible. Il coïncide avec la spécularité de la surface macroscopique. Comme la condition de Bragg est satisfaite pour ce pic comme pour les autres, sur une surface idéalement régulière les points équivalents de toutes les terrasses sont en phase, mais les lieux d'une terrasse ne sont pas en phase entre eux.

Lorsque l'angle d'incidence augmente, quel que soit l'ordre du pic observé, la partie visible de chaque terrasse diminue. Cet effet d'ombre a déjà été décrit au chapitre 5. Selon leur position sur la terrasse, les adsorbats peuvent être compris dans cette ombre ou au contraire être exposés au front d'onde d'hélium. A incidence rasante, la plus grande partie des terrasses devient invisible. Seules les marches restent exposées. Leurs propriétés dominent la figure de diffraction.

Pour une description correcte de l'intensité diffusée, il faut connaître la forme exacte du potentiel au niveau de la marche [5]. La partie attractive du potentiel est par exemple très importante pour la diffraction sur les surfaces vicinales. Elle induit des effets de réfraction qui modifient la fonction enveloppe [6] et partant, la répartition de l'intensité dans les pics. Tout type d'adsorbat, même situé au pied des marches, va modifier le potentiel autour des marches et la figure de diffraction, même à incidence rasante. Dans l'état actuelle des connaissances, il est impossible de déterminer tous ces paramètres de façon univoque. Il résulte néanmoins de cette discussion, que l'on peut sélectionner en variant la géométrie le domaine, terrasses ou marches, que l'on veut mettre en évidence dans la mesure.

# 7.4. Mesures d'exposition au xénon

## 7.4.1. Introduction

Cette section présente les mesures d'exposition au gaz. Dans ces mesures, la géométrie de diffusion est ajustée sur la condition idéale d'un pic de diffraction de la surface vicinale propre. De cette façon les interférences dues à la structure du substrat sont minimisées. La seule exception est représentée par l'ordre zéro pour lequel la condition idéale n'est pas accessible. La surface est d'abord équilibrée à la température désirée. Le xénon est ensuite admis dans l'enceinte à une pression choisie. L'intensité d'hélium est enregistrée en fonction de l'exposition au gaz. Tout les autres paramètres sont fixes. L'exposition[1] est une grandeur proportionnelle au nombre d'atomes du gaz ayant frappé la surface. L'exposition est définie par (7.16):

$$B(t) = \int_{t_0}^{t} P_{Xe}(\tau) \cdot d\tau \qquad (7.16)$$

La pression est mesurée par une jauge ionique à cathode chaude Leybold et corrigée pour le xénon selon les prescriptions du constructeur. Le logiciel de mesure réalise une intégration par une mesure en continu de la pression partielle de xénon dans l'enceinte pour déterminer l'exposition. Ainsi, les petites variations de pression pendant la mesure n'affectent pas l'estimation de l'exposition. La précision est garantie même au début de la mesure, pendant la période transitoire (quelques secondes) de stabilisation de la pression après l'admission du gaz dans l'enceinte.

---

[1] L'unité usuelle d'expostion est le Langmuir, définie par $1L = 10^{-6}$ mbar·s, qui équivaut dans la théorie cinétique des gaz au nombre d'atomes d'hydrogène nécessaires pour recouvrir d'une monocouche la surface d'un métal.

Les études précédentes [81, 82, 88, 93], ont montré que le xénon exhibe une variété de phases sur le Pt(111). Au-dessus de 60K, pour de faibles recouvrements, le xénon se trouve sous forme de gaz bidimensionnel sur la surface. Lorsque le recouvrement augmente, de 60K à 100K, le xénon forme une structure commensurable avec le platine. La distance entre les atomes de xénon vaut $d_{Xe}$= 4.8Å. Pour les températures plus basses, la phase gaz-2D n'est plus visible. Le xénon forme deux structure incommensurables proches de $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30°$. L'une conserve l'orientation et la symétrie de la phase commensurable, alors que l'autre subit une rotation de 3.3°par rapport aux axes du substrat. Les distances interatomiques varient de $d_{Xe}$= 4.8Å à 4.34Å. Au-delà de la monocouche, le film croît couche par couche avec $d_{Xe}$= 4.33Å, une valeur proche de la constante du cristal de xénon massif. Pour des surfaces comportant des marches, le xénon adsorbe préférentiellement près de ces marches [90, 92]. Il faut noter une exception due à une étude sur le Pt(11,11,9) [95], dans laquelle l'adsorption préférentielle près des marches est écartée. Toutes les études concordent sur une interaction attractive des adatomes sur les terrasses.

### 7.4.2. Croissance couche par couche

Quand une surface est exposée à un gaz, il y a un processus de désorption des atomes adsorbés concurrent de l'adsorption. Après un temps suffisamment long, un équilibre dynamique est atteint qui détermine le nombre d'atomes résidant sur la surface. En effectuant les mesures à basse température ($\lesssim$ 50K pour le xénon), la désorption devient négligeable. Tous les atomes adsorbés sur la surface y restent pour une durée beaucoup plus grande que le temps de mesure. Le changement du recouvrement est donné par le nombre de particules arrivant sur la surface multiplié par le facteur de sticking. Ce facteur représente la probabilité pour un atome entrant en contact avec la surface d'être adsorbé. D'après les études existantes, il est pour le xénon sur le Pt(111) [81] et pour le Pt(557) [90], une surface vicinale semblable au Pt(997), proche de l'unité, même à des températures relativement élevées ($\approx$ 90K).

La figure 7.6 est représentative d'une géométrie dans laquelle l'essentiel de l'intensité mesurée peut être attribué à la réflexion sur les terrasses. Les angles d'incidence et

de diffraction ne sont pas rasants. Les marches ne contribuent pas de manière importante à l'intensité diffractée. La géométrie est celle de la condition idéale pour n= -3. C'est-à-dire que trous les points du substrat sont en phase et ne contribuent pas aux interférences.

Après un perte de réflectivité de deux ordres de grandeur, l'intensité commence une oscillation amortie de période constante. Toutefois, la deuxième oscillation semble

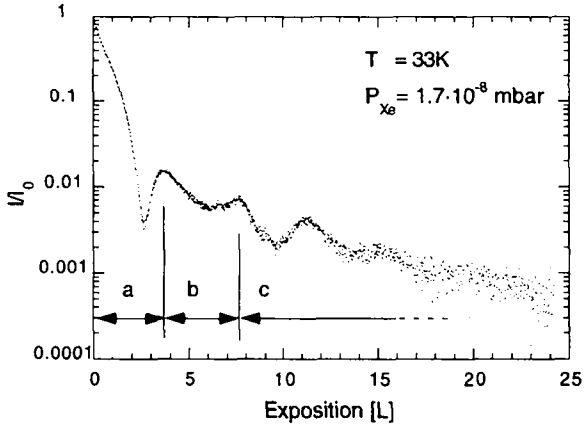



**fig. 7.6:** Mesure typique d'adsorption à basse température. La longueur d'onde du faisceau est λ=1.03Å. L'intensité initiale était de l'ordre $2 \cdot 10^5$ [c/s]. La géométrie est celle de la condition idéale du 3e ordre de la surface propre ($\theta_i$=53.92°, χ=94.94°). On distingue trois régions attribuées **(a)** à la croissance de la première couche **(b)** à la croissance de la deuxième couche **(c)** à la croissance multicouche du xénon.

moins marquée que les autres. A partir de 17L, le signal provenant de la surface se perd dans le bruit de fond.

On peut diviser la courbe en trois régions. Le domaine désigné par (a) est attribué à la croissance de la première couche. Il est important de noter qu'on ne retrouve pas dans cette mesure le comportement caractéristique de l'adsorption du xénon dans une phase gazeuse bidimensionnelle suivie de la condensation dans en un phase solide

2D observée sur Pt(111) [93]. Le domaine (b) est assigné à la croissance de la deuxième couche. Le domaine (c) est attribué à la croissance multicouche du xénon. Ces attributions seront justifiées par l'analyse selon les modèles développés dans la section 7.2, décrivant l'intensité réfléchie par une surface plane en fonction du recouvrement et transposables ici parce que, dans la condition idéale, tous les points du substrat sont en phase.

Sur la figure 7.6, les pics des oscillations sont séparés de 3.75 Langmuir environ. Dans la représentation semilogarithmique de cette figure, les sommets de ces pics sont alignés sur une droite. L'allure générale de la courbe est celle de la croissance couche par couche. Afin de le démontrer, nous allons essayer d'ajuster le modèle décrit par (7.12) aux points de mesure de la figure.

Afin de tenir compte des particularités du système et des conditions de mesure réelles, (7.12) doit être légèrement modifiée et étendue. Premièrement, il faut introduire un bruit de fond $I_{bgd}$, toujours présent dans une expérience réelle. Deuxièmement, la première couche représente la croissance de xénon sur platine. Le facteur d'atténuation $r_0$, défini dans la section théorique, de cette première couche sera très différent de celui $r_{n\geq 1}$ des couches suivantes, xénon sur xénon. Comme nous le verrons plus loin, le mécanisme de croissance de cette première couche est, de plus, très différent de celui des suivantes. L'ajustement se fera donc uniquement sur les points appartenant aux couches supérieures. Troisièmement, la deuxième oscillation (b) est moins marquée que les successives. Nous en tiendrons compte en introduisant deux déphasages différents, $\varphi_1$ pour la croissance sur la première couche et $\varphi_{n\geq 2}$ pour les suivantes. Comme nous l'avons vu dans la section théorique, on peut relier ces déphasages à la hauteur des couches par (7.13). La première interprétation de ces deux déphasages pourrait donc être une hauteur de la deuxième couche différente des suivantes.

L'algorithme d'ajustement, de type moindres carrés non linéaire itératif, détermine de façon autonome l'intervalle d'exposition $\Delta B$ séparant deux pics, et donc l'appartenance des points aux différentes couches. Il en déduit les limites de l'ensemble de points sur lequel il doit réaliser l'ajustement. Le modèle est décrit par:

$$\frac{I}{I_0} = \begin{cases} \frac{I_{bgd}}{I_0} + r_0 \cdot \left((1-\Theta') + \sqrt{r_{n\geq 1}} \cdot \Theta' \cdot e^{i\varphi_1}\right)^2 & \text{si } n=1 \\ \frac{I_{bgd}}{I_0} + r_0 \cdot r_{n\geq 1}^{(n-1)} \cdot \left((1-\Theta') + \sqrt{r_{n\geq 1}} \cdot \Theta' \cdot e^{i\varphi_{n\geq 2}}\right)^2 & \text{si } n\geq 1 \end{cases} \quad (7.17)$$

n est le numéro de la couche en croissance, $\Theta'$ le recouvrement relatif de cette couche, $I_{bgd}$ le bruit de fond, $r_0$ la réflectivité de la première couche, $r_{n\geq 1}$ l'atténuation entre couches de xénon, $\varphi_1$ le déphasage dû à la hauteur de la première couche et $\varphi_{n\geq 2}$ le déphasage dû à la hauteur des couches suivantes. Les valeurs des paramètres tirées de l'ajustement sont présentées dans le tableau 7.1.

| $r_0$ | $r_{n\geq 1}$ | $\varphi_1$ | $\varphi_{n\geq 2}$ | $\Delta B$ |
|---|---|---|---|---|
| 1.48% | 50.2% | 86.3° | 105.1° | 3.76 [L] |

**Tabl. 7.1:** Valeurs des paramètres du modèle décrit par (7.17), après ajustement à la mesure présentée dans la figure 7.6.

La courbe dérivée de l'ajustement des paramètres du modèle à la mesure de la figure 7.6 est présentée dans la figure 7.7 (c). L'échelle de l'abscisse de cette figure est déduite de l'ajustement. On remarque le très bon accord entre la courbe calculée et les valeurs mesurées. Il est intéressant de noter que la réflectivité du xénon par rapport à la surface propre de platine n'est que de 1.5%. L'atténuation entre les couches de xénon est de 50%. C'est une atténuation forte. L'origine est peut-être un facteur de Debye-Waller différent pour chaque couche successive, dû à une diminution de la rigidité des liaisons, une augmentation du désordre dans les couches, des variations de hauteur, des défauts ou encore la perte progressive pour le film xénon de l'orientation du substrat. Les informations accessibles ne permettent pas de déterminer l'origine exacte de ce comportement.

La valeur que nous désirons discuter dans ce paragraphe est l'intervalle d'exposition $\Delta B$ séparant deux maxima relatifs. Il vaut 3.76 [L]. La figure 7.7 (c) montre que cette valeur fait coïncider tous les sommets, y compris le premier, avec la

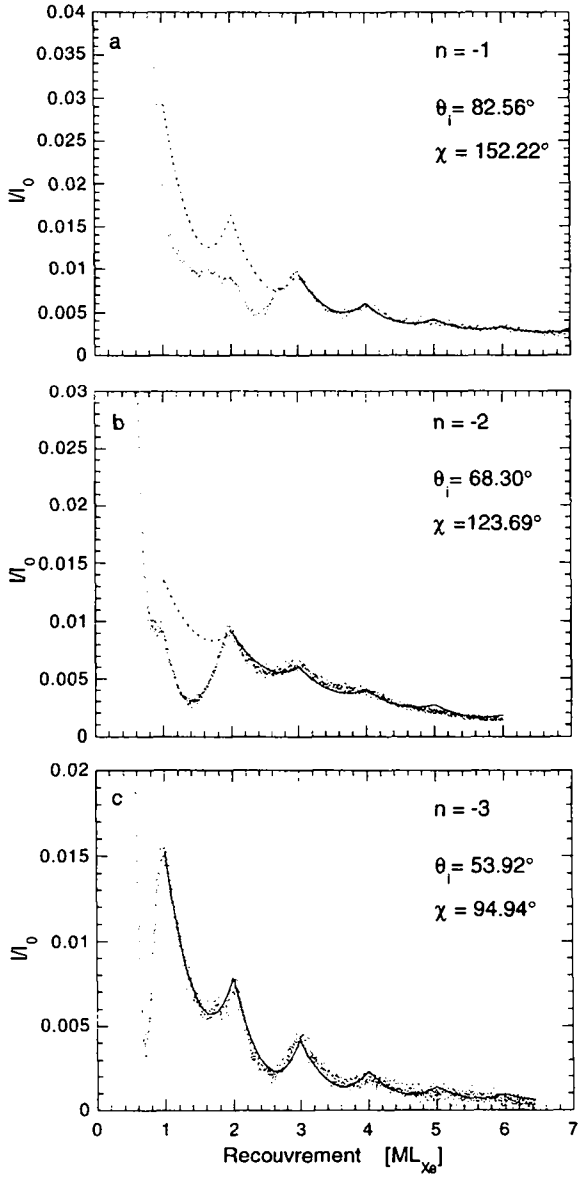
complétion d'une couche. Le processus de croissance est donc une croissance couche par couche quasi idéale, et le coefficient de sticking est constant.

L'ajustement réalisé pour n=-3 peut être reproduit pour les autres conditions idéales accessibles, c'est-à-dire n=-2 et n=-1 dans la condition idéale. Les trois mesures sont reproduites dans la figure 7.7. Pour les trois courbes, l'intervalle de recouvrement $\Delta B$ séparant deux couches est identique. Ceci confirme l'analyse du paragraphe précédent et exclut d'autres phénomènes d'interférence comme cause des oscillations. Pourtant, si on observe les mesures et les courbes ajustées dans la figure 7.7, on constate que, si le modèle correspond bien à la mesure dès la croissance de la deuxième couche pour n= -3, il dévie fortement jusqu'à la complétion de celle-ci pour n= -2, et jusqu'à la complétion de la troisième pour n= -1 Nous discuterons dans un prochain paragraphe les raisons de ce désaccord. Nous en avons tenu compte en choisissant le recouvrement à partir duquel les mesures sont considérées pour l'ajustement du modèle . Dans la figure 7.7, le trait continu correspond à l'ajustement et le traitillé à l'extrapolation du modèle jusqu'à la première monocouche. Le tableau 7.2 résume les valeurs obtenues par l'ajustement.

| | $\Delta B$ [L] | $r_0$ | $r_{n\geq 1}$ | $\varphi$ |
|---|---|---|---|---|
| **n= -3** | 3.76 | 1.48% | 50.2% | 105.1° |
| **n= -2** | 3.76 | 1.37% | 66.9% | 55.2° |
| **n= -1** | 3.76 | 2.75% | 51.2% | 83.8° |

**Tabl. 7.2:** Paramètres significatifs du modèle décrit par (7.17) obtenus par ajustement des mesures présentées dans la figure 7.7.

**fig. 7.7:** Intensité en fonction du recouvrement pour les trois ordres de diffraction accessibles dans la condition idéale avec $\lambda$=1.03Å. Les températures et pressions partielles de xénon dans l'enceinte sont pour (a) 50K et $1.7 \cdot 10^{-8}$ mbar, pour (b) 42K et $1.7 \cdot 10^{-8}$ mbar, et pour (c) 34K et $1.7 \cdot 10^{-8}$ mbar. Les points sont les valeurs mesurées. Les traits pleins sont calculés à partir de l'ajustement du modèle décrit par (7.17) aux points de mesure. L'ajustement est effectué pour (a) à partir de la complétion de la 3$^{e}$ couche, pour (b) à partir de la 2$^{e}$ couche et pour (c) à partir de la 1$^{ère}$ couche. Les courbes pointillées sont l'extrapolation de l'ajustement jusqu'à la monocouche.


a
n = -1
θi = 82.56°
χ = 152.22°
b
n = -2
θi = 68.30°
χ =123.69°
c
n = -3
θi = 53.92°
χ = 94.94°
I/I0
Recouvrement [MLXe]

La réflectivité $r_0$ de la première couche est comparable pour n= -3 et n=- 2. Elle augmente sensiblement pour n=-1 quand l'incidence devient rasante. La première cause de cette augmentation est due au facteur de Debye-Waller [64]. Ce facteur $\exp(-|\Delta k|^2\langle u^2\rangle/4)$ décrit l'atténuation de l'intensité du faisceau diffracté due au vibrations thermiques $\langle u^2\rangle$ des atomes autour de leur position d'équilibre. Il dépend du transfert d'impulsion $|\Delta k|$ de l'atome d'hélium pendant la diffraction. La composante de l'impulsion perpendiculaire à la surface et, partant, le transfert d'impulsion deviennent plus petits à incidence rasante. L'atténuation est moins marquée. De façon général, l'hélium est moins sensible aux irrégularités de la surface à incidence rasante; la projection de leurs dimensions caractéristiques devient petite par rapport à la longueur d'onde de l'hélium. La réflectivité augmente [35].

L'atténuation entre les couches, décrite par $r_{n\geq 1}$, est moins marquée ($r_{n\geq 1}$= 67% au lieu de 50%) pour la situation avec les couches presque en phase ($\varphi \approx 55°$, n= -2). L'explication peut être trouvée dans une certaine perte de corrélation dans la croissance des couches sur les diverses terrasses. Ce phénomène n'influence pas l'intensité dans la condition en phase, mais augmente l'atténuation dans les autres conditions. Son influence est équivalente à une croissance couche par couche imparfaite sur une surface plane, décrite dans la section 7.2.2.

A partir de la valeur de $\Delta B$, nous pouvons tirer une estimation du coefficient de sticking. Le flux d'atomes arrivant sur la surface est donné par la théorie cinétique des gaz:

$$F = p \cdot \sqrt{\frac{N_A}{2\pi M k_B T}} \tag{7.18}$$

où p est la pression, T la température du gaz, $N_A$ le nombre d'Avogadro, $k_B$ la constante de Boltzmann et M la masse molaire du gaz. Si la pression est en millibars et F en collisions par $cm^2$, on peut écrire pour le gaz xénon en équilibre thermique avec l'enceinte:

$$F = 1.33 \cdot 10^{20} \cdot p \ [1/cm^2 \cdot s] \tag{7.18'}$$

Le flux d'atomes est directement proportionnelle à la pression. En conséquence, le nombre d'atomes entrés en contact avec la surface pendant l'intervalle de temps [$t_0$; t] est proportionnel à l'exposition. Le facteur de proportionnalité est donné par (7.18'). Si l'exposition est exprimée en Langmuir, on obtient (pour le xénon):

$$N = 1.33 \cdot 10^{14} \cdot B \ [1/cm^2] \qquad (7.19)$$

Ceci signifie que pour $\Delta B = 3.76$ [L], on obtient $\Delta N = 4.99 \cdot 10^{14}$ [$1/cm^2$]. C'est le nombre d'atomes adsorbés pendant la durée de croissance d'une couche. Cette valeur est donc la densité du xénon dans une couche complète. Si le xénon forme une structure $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30°$ comme sur le Pt(111), la densité d'atomes de xénon sur la surface vaut justement $5.02 \cdot 10^{14}$ [$at/cm^2$]. C'est-à-dire que le coefficient de sticking est très proche de 1; ce qui correspond parfaitement aux valeurs trouvées dans la littérature [81, 90].

Deux éléments pourraient mettre en question la précision de cette estimation. Le calibrage de la pression a été soigneusement réalisé, selon les indications du constructeur de la jauge, mais nous ne disposions pas d'une jauge absolue de la pression. La structure exacte du xénon sur le Pt(997) n'est pas connue. Pour le Pt(111), la densité peut varier de 15% pour la première monocouche selon que, suivant la température, la structure du xénon est commensurable ou incommensurable avec le platine [93]. Par contre, les courbes démontrent clairement un coefficient de sticking identique pour les cinq premières couches au moins. Nous verrons également, lorsque les autres mesures seront présentés, qu'il ne change pas sur une large gamme de températures. Ces observations sont une indication forte d'un sticking presque unitaire.

De (7.19), on peut construire une unité d'exposition de façon analogue à la manière dont a été défini le Langmuir:

$$1 \ [ML_{Xe}] = 3.76 \ [\text{Langmuir}]$$

Cette unité correspond à l'exposition nécessaire pour déposer une monocouche de xénon à basse température (sticking de 1). Dans ce cas, l'exposition est identique au

recouvrement. Mais, si la désorption n'est plus négligeable ou le sticking <1, cette unité ne correspond plus au recouvrement, c'est-à-dire au nombre d'atomes réellement présents sur la surface. Cette façon de définir l'exposition facilitera la comparaison entre les mesures.

Le dernier point est l'interprétation du déphasage. On peut en tirer, en principe, la hauteur des couches grâce à (7.13). Le déphasage est déterminé modulo $2\pi$: $\varphi_{vrai} = 2\pi \cdot n_{Xe} + \varphi_{mes}$. On peut donc en déduire différentes hauteurs correspondant à des ordres de diffraction différents entre couches de xénon. De plus, pour chaque ordre, il y a deux angles complémentaires possibles. Malheureusement, comme les hauteurs "raisonnables" qu'on peut déduire de "ces" déphasages sont nombreuses et que les valeurs ne coïncident pas parfaitement entre les trois courbes n= -1, -2 et -3, il n'est pas possible de tirer de conclusions de cette analyse. On peut seulement mentionner que la valeur de 3.6Å pour la hauteur est compatible pour les deux mesures n= -2 et n= -3, ce qui serait une indication d'une structure incommensurable du xénon sur la terrasse (111).

Pour compléter cette analyse, il faudrait connaître la structure latérale des atomes de xénon dans les couches. Malheureusement, la complexité du système xénon sur Pt(997), nous interdit l'accès à la distribution latérale des adatomes avec la diffraction de l'hélium. Cette analyse devra être poursuivie avec une autre méthode, STM [91] ou LEED [88] par exemple.

En revenant aux courbes de mesures et aux ajustements de la figure 7.7, il est évident que le modèle employé pour décrire la croissance multicouche n'est pas valable pour la croissance de la deuxième couche pour n= -2 et pour la croissance de la deuxième et de la troisième couche pour n= -1. La structure et le mécanisme de croissance de ces deux couches doivent donc être très différents de ceux des couches suivantes. Une simple variation de la hauteur des couches ne peut pas expliquer l'aspect des mesures. Quel que soit le déphasage, d'après l'équation (7.12), l'intensité pour une couche complète doit demeurer identique.

Comme la structure présente doit être la même pour les trois mesures, l'origine de la différence entre les mesures doit être recherchée dans la géométrie de diffusion ou des interférences. En particulier, pour n= -2, l'intensité pour le recouvrement d'une monocouche est même plus faible que pour la deuxième couche. Ceci ne peut être expliqué, justement, que par des phénomènes d'interférence. Une terrasse couverte de xénon n'apparaîtrait plus, par exemple, comme une surface plane pour l'hélium, mais plutôt comme une surface courbe. Tous les lieux de la terrasse n'auraient plus le même déphasage, comme c'est le cas pour la surface propre dans la condition idéale. A nouveau, pour acquérir des certitudes, il faudrait connaître de manière très détaillée l'interaction entre les atomes d'hélium et la surface.

### 7.4.3. Croissance de la première couche

La croissance de la première couche est le domaine le plus intéressant de la croissance de films de xénon sur le Pt(997). Les atomes adsorbés directement sur la surface du platine sont supposés ressentir l'interaction la plus forte avec la structure de la surface. La présence des marches va modifier profondément les mécanismes d'adsorption et la structure de la première couche de xénon.

Les mesures suivantes correspondent à n= 0. Cet ordre de diffraction de la surface propre correspond à la spécularité de la surface macroscopique d'orientation (997). A incidence rasante, il contient une proportion non négligeable de l'intensité diffractée. L'intensité absolue ne dépasse toutefois pas les 1500 [c/s]; soit à peu près 30 fois le bruit de fond.

La condition idéale ne pouvant être satisfaite pour cet ordre, la distribution de largeur des terrasses et les interférences internes aux terrasses jouent un rôle important. L'interprétation des mesures est en partie brouillée par ces phénomènes et ne laisse la place qu'à une analyse qualitative. En revanche, l'ordre zéro est particulièrement sensible à la structure des marches.

La figure 7.8 présente une mesure à basse température typique de l'intensité diffractée dans n= 0 à incidence rasante. On remarque deux oscillations nettement définies, terminées par les pics (c) et (d). Le recouvrement pour le point (c) vaut environ 0.15 [$ML_{Xe}$] soit environ 1/8 [$ML_{Xe}$]. Le point (d) lui est situé à 0.3 [$ML_{Xe}$]; soit 2 fois le recouvrement du point (c). Un autre point particulier (b) est situé à 0.89 [$ML_{Xe}$], soit un peu plus de 7/8 [$ML_{Xe}$]. La monocouche, indiquée par (a) n'est

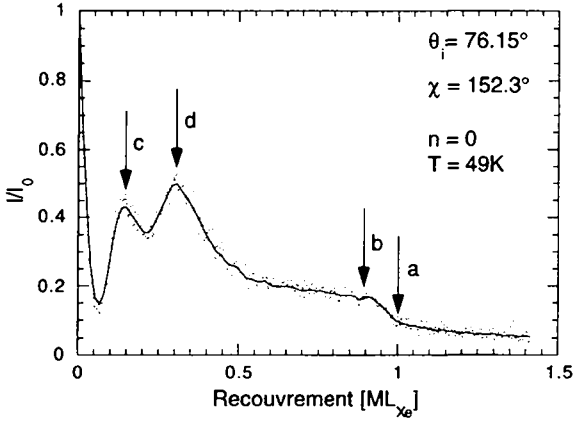



**fig.7.8:** Intensité en fonction du recouvrement pour n=0 à incidence rasante. Le trait plein est une aide à la lecture. Le pression partielle de xénon pendant la mesure valait $3.3 \cdot 10^{-9}$ mbar. La flèche marquée (a) indique la monocouche complète. La structure dénotée (b) se trouve à environ 0.89 [$ML_{Xe}$], la structure (c) à environ 0.15 [$ML_{Xe}$] et (d) à environ 0.3 [$ML_{Xe}$]. Les points désignés a, b, b' et c renvoient à la description dans le texte.

visible que comme point d'inflexion. Pour des recouvrements plus élevés, les structure éventuelles sont noyées dans le bruit de fond.

Une terrasse du Pt(997) comporte idéalement 8 1/3 rangées d'atomes de platine visibles. Si le xénon forme l'une des structures, $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$R30°commensurable ou incommensurable proche, décrites par K. Kern et al. [93], il y aura sensiblement le même nombre de rangées de xénon parallèles à la marche. Chaque rangée

d'adsorbats représente alors environ 1/8 du recouvrement de la monocouche. Cette constatation nous induit logiquement à penser que les points (b), (c) et (d) de la figure 7.8 correspondent à des rangées entières d'atomes de xénon.

La figure 7.9 montre un agrandissement des trois courbes présentées dans la figure 7.7 sur le domaine de croissance de la première couche. On y représente dans une

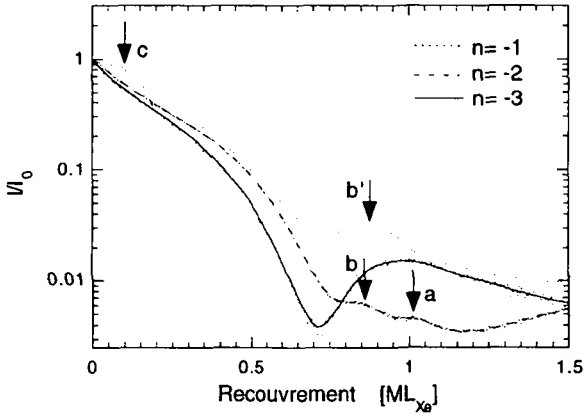



**fig. 7.9:** Détail des mesures d'exposition au xénon présentées dans la figure 7.7. Les courbes superposées au mesures servent seulement à faciliter la lecture.(a), (b) et (c) correspondent à peu près aux mêmes points dans la figure 7.8. Voir le texte pour la description détaillée.

échelle semilogarithmique les trois ordres de diffraction observables dans la condition idéale. Bien que cela ne soit pas directement visible dans la représentation de la figure, la mesure pour l'ordre de diffraction n= -3 correspond relativement bien, pour un recouvrement inférieur à la monocouche, à une parabole telle que fournie par l'équation (7.10), et on ne retrouve pas les structures de la figure 7.8. Pour n= -2 par contre, la déviation est très nette, comme nous l'avons déjà discuté au paragraphe précédent, mais on retrouve, bien que faiblement marquées, la structure (b) de la figure 7.8 ainsi que la limite (a) de la monocouche, qui prend cette fois l'aspect d'un faible pic. Pour n= -1, on retrouve la structure à 0.85 [$ML_{Xe}$] (b') qui est plus

marquée que sur les autres courbes. On y voit aussi une bosse à un peu moins de 1/8 [$ML_{Xe}$] correspondant à (c).

On peut noter que les structures (b) et (c) deviennent plus distinctes quand l'incidence est rasante. Ceci indique que ces structures traduisent des phénomènes liés aux marches. En effet, comme nous l'avons déjà discuté, l'intensité d'hélium diffractée à incidence rasante est fortement marquée par la contribution des marches.

En anticipant sur la prochaine section, on peut annoncer que la croissance de la première couche est du type rangée par rangée. En revenant à la partie théorique du chapitre, on peut ainsi expliquer pourquoi seules les deux premières rangées (c) et (d) sont visibles. D'une part, les terrasses ayant différentes largeurs, les rangées ne sont pas complétées au même moment sur toute la surface. Les oscillations correspondant aux rangées situées au centre de la terrasse sont amorties. D'autre part, selon le modèle de Merikoski [100], la température n'est peut-être pas assez basse pour que la croissance soit ordonnée pour toutes les rangées.

Selon ce modèle de croissance rangée par rangée et en se référant à la discussion sur l'équivalence des lacunes et des adatomes dans la partie théorique du chapitre, on peut aussi expliquer la présence du pic (b) de la dernière rangée. Les lacunes de xénon dans la première couche peuvent être considérées comme des quasi-particules, elles obéissent au même modèle que les atomes de xénon.

Un autre phénomène peut renforcer le pic (b). Selon le type d'interactions existant entre le xénon et la surface, et selon la structure formée par le xénon, il peut être plus favorable de commencer l'adsorption dans la deuxième couche avant de remplir la dernière rangée de la première couche. Ceci explique également pourquoi la transition de la première à la deuxième couche ne donne pas lieu à un pic très marqué en (a).

Un tel cas peut survenir par exemple si le xénon forme une structure commensurable sur les terrasses. La figure 7.10 montre une structure $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30°$. On y voit qu'à chaque marche la périodicité de la structure de xénon est brisée. Les atomes de xénon se trouvent rapprochés deux par deux par rapport à la constante du réseau

commensurable. Les "dimères" ainsi formés peuvent avoir deux orientations symétriques conduisant à deux configurations A et B, équivalentes, des marches. Il est dans ce cas peut-être plus favorable de commencer la deuxième couche avant de terminer la dernière rangée de la première.

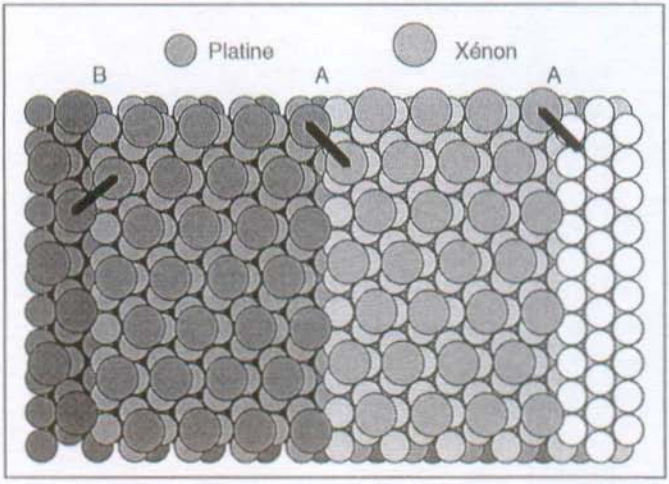



**fig. 7.10:** Représentation schématique d'une structure commensurable $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30°$ de xénon sur Pt(997). Les niveaux de gris correspondent au niveau des terrasses. Les lettres A et B désignent les deux configurations symétriques que les adsorbats peuvent former aux marches. Les traits épais noirs mettent en évidence les deux orientations possibles pour les "dimères" de xénon aux marches.

### 7.4.4. Adsorption en fonction de la température

La mesure de l'intensité diffractée en fonction de l'exposition (à pression constante), pour différentes températures, permet de connaître les structures apparaissant sur la surface pendant la croissance à ces températures. Pour une exposition infinie, on a l'image de l'état d'équilibre du système d'adsorption à une pression et une température données.

Au fur et à mesure que la température augmente, la désorption des atomes préalablement adsorbés sur la surface augmente également. Ce processus compétitif d'adsorption et désorption donne lieu à un équilibre dynamique. Cet équilibre est déterminé en dernier ressort par les énergies d'adsorption et de désorption des adsorbats. La structure formée par les atomes sur la surface dépend de ces grandeurs et des interactions latérales entre adatomes.

La mesure de l'intensité en fonction de l'exposition pour différentes températures fournit donc des informations sur la thermodynamique du système. Elle permettra plus tard d'interpréter le diagramme de phase du xénon sur le Pt(997).

### Croissance couche par couche (analyse de n= -3)

Sur la figure 7.11, sont reproduites les courbes pour n= -3 obtenues à diverses températures à partir de 33K jusqu'à 75K. Les courbes pour des températures plus élevées sont reproduites sur la figure 7.12. La pression partielle de xénon régnant dans l'enceinte pendant toutes ces mesures valait $1.65 \cdot 10^{-8}$ mbar.

A une température de 33K, on retrouve la courbe avec les oscillations dues à la croissance couche par couche, déjà présentée auparavant. A 55K, la première oscillation est toujours clairement visible. Au delà de celle-ci, l'intensité décroît régulièrement jusqu'à se fondre dans le fond diffus. On peut en conclure que la première couche est complète et que l'adsorption se poursuit ensuite, soit de manière désordonnée, soit sans réussir à compléter la deuxième couche. A 65K, la première oscillation est toujours présente, mais l'intensité reste constante après la formation de la première couche. Il n'y a plus d'adsorption au-delà de la première monocouche. Cette structure se maintient jusqu'à 75K sans changement notable.

La largeur de l'oscillation reste sensiblement la même sur toute la gamme de température, ce qui signifie que le coefficient de sticking ne varie pratiquement pas sur cette plage.

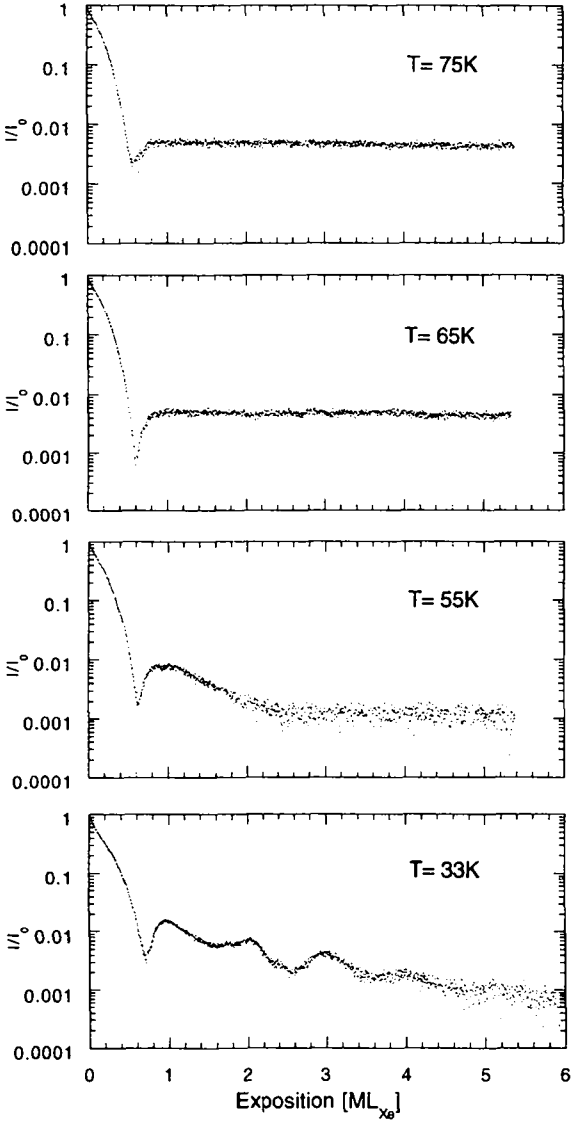



**fig. 7.11:** Intensité pour n= -3, en fonction de l'exposition pour des températures allant de 33K à 75K. La pression partielle de xénon durant la mesure était de $1.65 \cdot 10^{-8}$ mbar. A 33K, on remarque les oscillations caractéristiques de la croissance couche par couche. Elles disparaissent à plus haute température. Voir le texte pour l'interprétation.

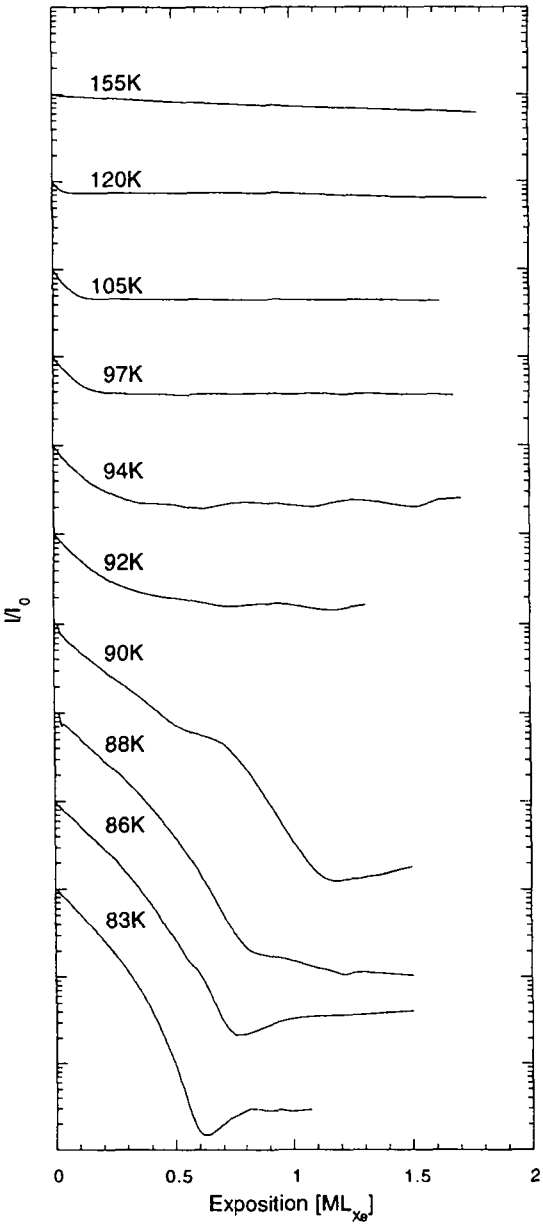
A plus haute température, on voit sur la figure 7.12 qu'il n'y a pas de changement important jusqu'à 83K. De 86K à 90K, l'oscillation s'estompe peu à peu. La première couche n'est plus complétée. A partir de 92K, la courbe devient parfaitement monotone. L'intensité décroît vers une valeur asymptotique à l'infini. Ce minimum remonte régulièrement avec la température. Le recouvrement à l'équilibre représente une fraction toujours plus faible de la monocouche.

Les courbes mesurées entre 90K et 94K sont très irrégulières. Ceci est dû à l'instabilité de la structure du xénon sur la surface. Comme nous le verrons plus loin, ces températures correspondent à une transition de phase des adatomes sur la surface.

A 120K, l'intensité est à peine réduite d'environ 20%. Il n'y a pratiquement plus d'adsorption. A 150K, il n'y a plus du tout d'adsorption. La légère baisse de l'intensité peut être attribuée à l'adsorption d'impuretés présentes sous forme de traces dans l'atmosphère de la chambre de mesure.

Il est intéressant de noter que la pente des courbes au début de l'adsorption reste identique pour toutes les températures jusqu'à 120K. En appliquant la formule (7.1") pour la dilution infinie, sur l'intervalle $\Theta' = 0$ à 0.05 $[ML_{Xe}]$, on obtient une section efficace apparente $\Sigma = 119 Å^2$ pour la géométrie de n=-3 et pour la longueur d'onde 1.03Å (i.e. E= 19.4 meV) du faisceau d'hélium. Cette valeur correspond bien aux valeurs proche de $\Sigma = 120 Å^2$ tabulées dans la littérature pour le xénon sur Pt(111) [82]. Elle renforce l'hypothèse selon laquelle l'atténuation de l'intensité dans cette géométrie provient essentiellement des terrasses, la contribution des marches étant négligeable.

**fig. 7.12:** Intensité pour n= -3, en fonction du recouvrement pour des températures allant de 83K à 155K. C'est-à-dire, de la monocouche à la désorption complète. La pression partielle de xénon durant la mesure était de $1.65 \cdot 10^{-8}$ mbar. Voir le texte pour l'interprétation.

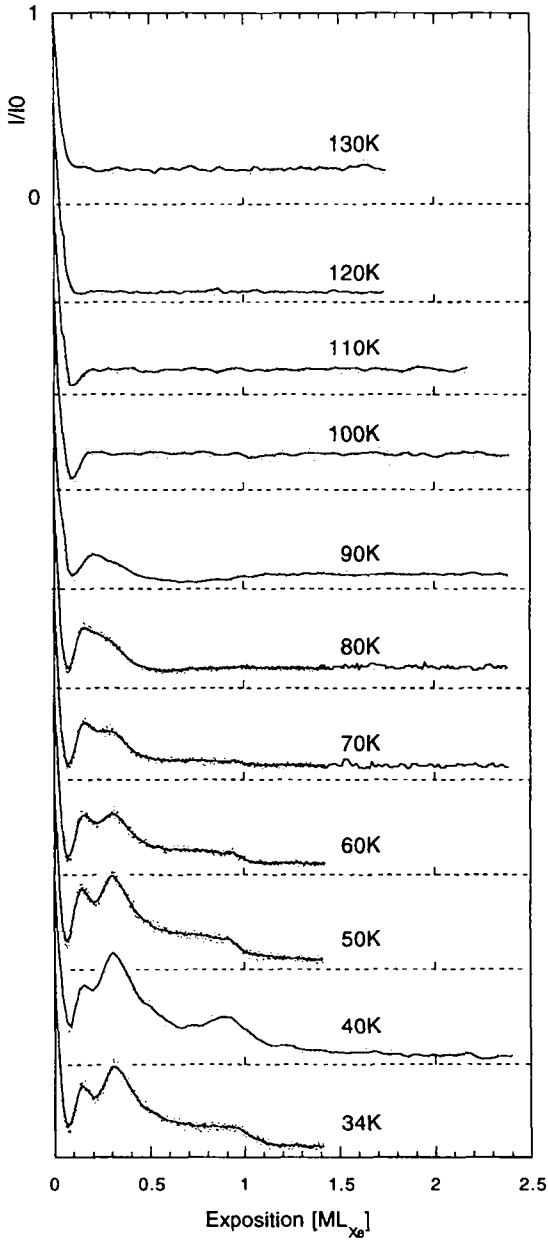

155K
120K
105K
97K
94K
92K
90K
88K
86K
83K
I/I0
0
0.5
1
1.5
2
Exposition [ML Xe]

### Croissance rangée par rangée (analyse de n= 0)

L'analyse de n=0 va permettre de compléter le tableau obtenu en étudiant n=-3. Elle va fournir des informations concernant plus spécifiquement les marches. La figure 7.13 rassemble toutes les mesures effectuées entre 34K et 130K, température proche de la désorption complète. La géométrie de diffusion est $\theta_i$= 76.15°, $\chi$= 152.3° et $\lambda$=1.03Å. Le pression de xénon dans l'enceinte valait $3.3 \cdot 10^{-8}$ mbar. Elle est un peu plus élevée que dans les mesures précédentes. Comme nous le verrons plus loin, les températures limites entre les différentes phases sur la surface en sont déplacées vers des valeurs légèrement plus élevées.

Comme pour n= -3, on peut tirer une section efficace apparente du xénon dans la géométrie de diffusion étudiée en appliquant la formule (7.1''). L'estimation basée sur les mesures dans l'intervalle de recouvrement $\Theta'$= 0 à 0.025[$ML_{Xe}$] fournit une valeur de $\Sigma$= 444Å$^2$. C'est une valeur près de 4 fois plus grande que celle obtenue pour n=-3. Une telle section efficace n'est pas étonnante étant donné la géométrie rasante [51]. Elle indique en tout cas que le xénon modifie radicalement la réflectivité de la surface dès l'adsorption des premiers atomes. L'effet d'ombre dû aux marches ne masque pas les premières rangées d'adsorbats, soit que les adatomes adsorbés au pied des marches modifient fortement le potentiel des marches, soit qu'ils soient adsorbés au sommet de celles-ci.

**fig. 7.13:** Intensité pour n=0, en fonction du recouvrement, pour des températures allant de 34K à 130K. La pression partielle de xénon durant la mesure était de $3.3 \cdot 10^{-8}$ mbar. De 34K à 120K, les deux pics correspondant à l'adsorption des premières rangées disparaissent tour à tour progressivement. Cependant une structure à environ 1 [$ML_{Xe}$], bien que faiblement marquée, se maintient jusqu'à 90K. Le trait plein est une aide à la lecture. La géométrie de diffusion est $\theta_i$= 76.15°, $\chi$= 152.3° et $\lambda$=1.03Å. Voir le texte pour l'interprétation détaillée.


1
I/I0
0
130K
120K
110K
100K
90K
80K
70K
60K
50K
40K
34K
0
0.5
1
1.5
2
2.5
Exposition [ML$_{Xe}$]

L'influence de la température sur l'aspect des mesures est particulièrement intéressant. A basse température, on retrouve les structures décrites dans la figure 7.9 et attribuées, par ordre de recouvrement croissant, à l'adsorption de la première rangée le long des marches, à l'adsorption de la deuxième rangée, à l'adsorption de la dernière rangée et à la complétion de la monocouche. Ces deux derniers éléments ne sont pas faciles à distinguer. Ils se maintiennent toutefois de façon plus ou moins marquée jusqu'à 90K. C'est la température limite pour la constitution d'une monocouche à cette pression.

De 34K à 80K, le pic de la deuxième rangée s'efface progressivement tandis que celui de la première rangée n'est pas affecté. Ce phénomène ne peut être interprété qu'à la lumière du modèle de Merikoski et al. [100]. Pour ces températures, la monocouche est toujours l'état d'équilibre final du système. Par contre, le désordre pendant la croissance rangée par rangée augmente avec la température. Il y a toujours moins de rangées remplies de manière ordonnée, l'une après l'autre. La croissance devient ce que l'on peut appeler: rugueuse unidimensionnelle. A 90K, il ne reste plus qu'une adsorption préférentielle sur la rangée la plus proche des marches. Ces observations confirment le modèle de Merikoski et al. de façon étonnamment précise. Elles sont, à notre connaissance, la première démonstration expérimentale de ce type de phénomène. Aux températures plus élevées, à partir de 100K, toute trace de la monocouche disparaît. Dès 120K, c'est l'adsorption aux marches qui n'est plus visible. A 130K, il ne reste plus qu'une légère atténuation qu'on peut attribuer à un gaz bidimensionnel d'adsorbats sur la surface.

## 7.5. Détermination du potentiel de rangée

Le modèle décrit dans la section 7.3.2. suppose l'existence d'un potentiel de rangée, c'est-à-dire l'existence pour le xénon d'une énergie d'adsorption différente en fonction de la rangée considérée. Dans cette section, nous allons déterminer, par une analyse simplifiée, cette différence d'énergie pour les deux premières rangées.

Le principe de la mesure pour cette estimation est le suivant. On détermine d'abord le nombre de rangées adsorbées en fonction de l'exposition d'après les mesures de la section précédente. Ensuite, à basse température, on expose la surface à une quantité de xénon correspondant à l'adsorption d'un nombre entier de rangées. Puis, on évacue le gaz de xénon dans l'enceinte. Finalement, en variant la température, on déplace les atomes adsorbés des sites de rangée (phase dense) vers les sites de terrasse (gaz 2D). La température étant bien plus basse que la température de désorption, la surface forme un système fermé ayant un recouvrement constant. L'opération est donc réversible si on ne s'approche pas de la température de désorption. Le taux de remplissage de la dernière rangée occupée est observée en mesurant l'intensité d'hélium diffractée à incidence rasante dans n=0.

Pour relier l'intensité d'hélium mesurée au taux de remplissage de la dernière rangée occupée, on supposera simplement que l'intensité décroît en fonction du nombre de lacunes dans la dernière rangée selon une loi analogue à celle exprimée par (7.2) pour un système bidimensionnel, c'est-à-dire en $(1-\tilde{\Theta})^{\sigma}$, où $\tilde{\Theta}$ est le taux de lacunes et $\sigma$ la section efficace apparente.

Le taux de remplissage de la dernière rangée en fonction de la température dépend de la différence d'énergie entre cette rangée et les autres sites disponibles. On supposera ici, pour simplifier, que les états sur la terrasse sont distribués sur deux niveaux d'énergie seulement: la dernière rangée occupée et les sites libres sur la terrasse. Les autres rangées, déjà remplies, sont supposées rester complètes. Par exemple, pour un taux de recouvrement correspondant à deux rangées complètes, on supposera qu'il existe un état dans le niveau de basse énergie (dernière rangée) et six

dans le niveau de haute énergie (terrasse). La première rangée n'intervient pas. Pour un recouvrement correspondant à une rangée, on aura un état de basse énergie et sept états de haute énergie. La distribution de Boltzmann permet de mettre en relation le taux de remplissage en fonction de la température et la différence d'énergie $\Delta E$ entre les sites.

Avec le modèle ci-dessus et la loi pour l'intensité diffractée en fonction du nombre de lacunes, on peut réaliser un ajustement des mesures qui fournit la différence d'énergie $\Delta E$ et la section efficace apparente $\sigma$. Les mesures et les résultats de l'analyse sont reproduits sur la figure 7.14.

Pour la deuxième rangée, la variation de l'intensité est bien nette sur le domaine de température considéré. L'ajustement fournit une valeur pour $\Delta E$ de 17meV et une section efficace apparente de 330Å$^2$. La valeur de la section efficace correspond bien à la valeur de 440Å$^2$ déterminée dans la section 7.4 à partir de la pente du début des mesures d'exposition pour n=0. Pour la première rangée, on n'observe pas de changement significatif de l'intensité sur toute la plage de température. Il n'est pas possible de réaliser un ajustement. Sur la figure 7.14, on a reporté, à titre d'exemple, une courbe correspondant à $\Delta E$= 40meV et $\sigma$=450Å$^2$. De la mesure, on peut déduire que $\Delta E$ est au moins égal ou supérieur à cette valeur.

Une comparaison peut être tentée avec des résultats de Siddiqui et al. [90]. Dans leur étude, consacrée à Pt(557), une autre surface vicinale du platine, ils ont estimée l'énergie d'adsorption en fonction du recouvrement. Ils ont aussi établi l'existence de sites préferntiels d'adsorption sur les marches. Bien qu'ils n'aient pas envisagé l'existence d'une croissance rangée par rangée, on peut à priori supposer que sur cette surface également existe un potentiel de rangée. On peut ainsi faire une comparaison qualitative entre nos résultats et le valeurs d'énergie d'adsorption qu'ils ont obtenu. La différence d'énergie obtenue par Siddiqui et al. entre l'adsorption aux marches (1ère rangée, $\Theta$=0.04) et un recouvrement proche de $\Theta$= 1 est de 105 meV. Cette valeur est tout à fait compatible avec nos propres observations expérimentales. La différence d'énergie entre un recouvrement de $\Theta$= 0.2 et $\Theta$= 1 vaut sur Pt(557) environ 5meV. compte tenu des différences entre les surfaces considérées, de

l'impossibilité de reconduire le recouvrement du Pt(557) à un taux d'occupation des rangées et de l'extrême simplification de notre modèle, on peut considérer que les deux mesures sont qualitativement en accord.

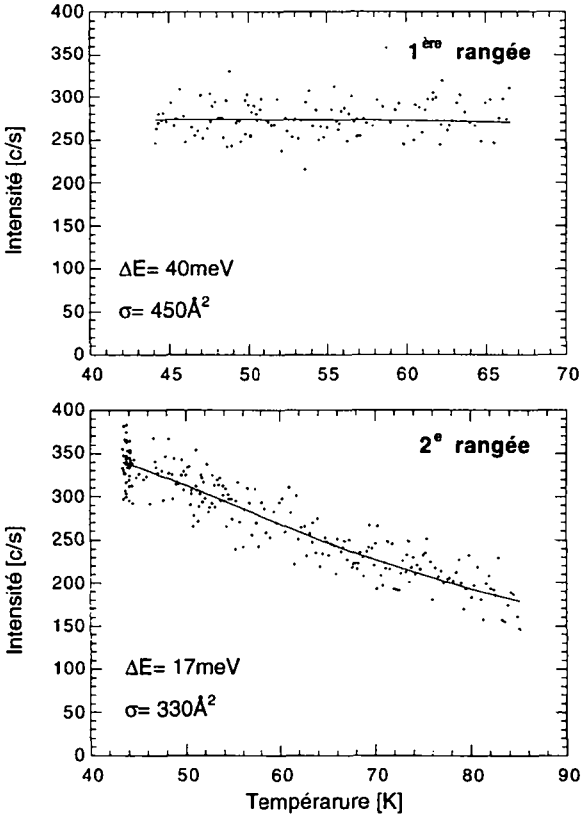



**fig. 7.14:** Intensité difractée à incidence rasante dans n=0 en fonction de la température pour un recouvrement fixe. déduite par ajustement au modèle décrit dans le texte. Pour un recouvrement correspondant à une rangée complètes, la courbe est donnée à titre d'exemple.(voir texte)

## 7.6. Mesures de diffraction en présence de xénon

Nous avons présenté jusqu'à présent l'intensité diffractée en fonction de la quantité de xénon adsorbé sur la surface. Nous avons mesuré l'intensité dans une géométrie fixe, en fonction du recouvrement. Cependant, lorsqu'il y adsorption d'un atome et donc modification du potentiel d'interaction entre la surface et les atomes d'hélium, c'est toute la figure de diffraction qui est modifiée. L'intensité diffusée est redistribuée dans d'autres directions, bien que l'intensité diffusée intégrale (dans toutes les directions de l'espace) ne varie pas et reste égale à l'intensité incidente.

La cellule de base de la surface (997) est la terrasse (+marche). La répétition périodique de cette structure constitue un superréseau de la surface qui détermine la position des pics de diffraction. L'adsorption des atomes de xénon ne modifie pas cette périodicité et n'altère donc pas la position des pics. Par contre, les adsorbats changent le profil de chaque terrasse. Ils modifient donc le facteur de forme de la cellule de base, la terrasse. Ce facteur de forme est la fonction enveloppe qui détermine l'intensité relative de chaque pic de diffraction.

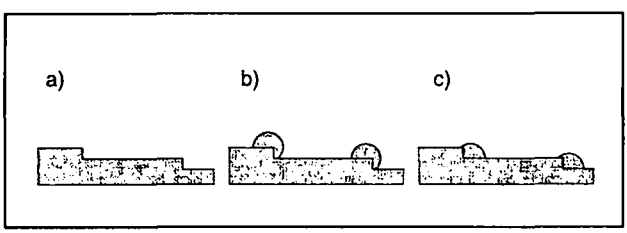



**fig. 7.15:** Schémas représentant les profils de la surface utilisés pour simuler les spectres de la figure 7.16. Le rayon du disque représentant le xénon adsorbé est de 3.4Å. **(a)** surface propre **(b)** adsorption au sommet des marches **(c)** adsorption au pied des marches.

L'intensité des pics du spectre de diffraction fournit des informations sur le profil de la surface des terrasses. La figure 7.15 présente différents profils de terrasse pouvant représenter schématiquement l'adsorption de xénon. La figure 7.16 montre la

fonction enveloppe et le poids relatif des différents pics déduits de ces profils par simulation numérique. Le modèle utilisé pour ces calculs est basé sur l'approximation eikonale décrite au chapitre 2 [7, 101]. L'algorithme utilisé calcule les zones occultées par effet d'ombre et en tient compte. Il pondère la contribution de chaque élément du profil par la fraction de l'intensité réellement interceptée.

La simulation est unidimensionnelle. La surface est représentée par un seul profil.

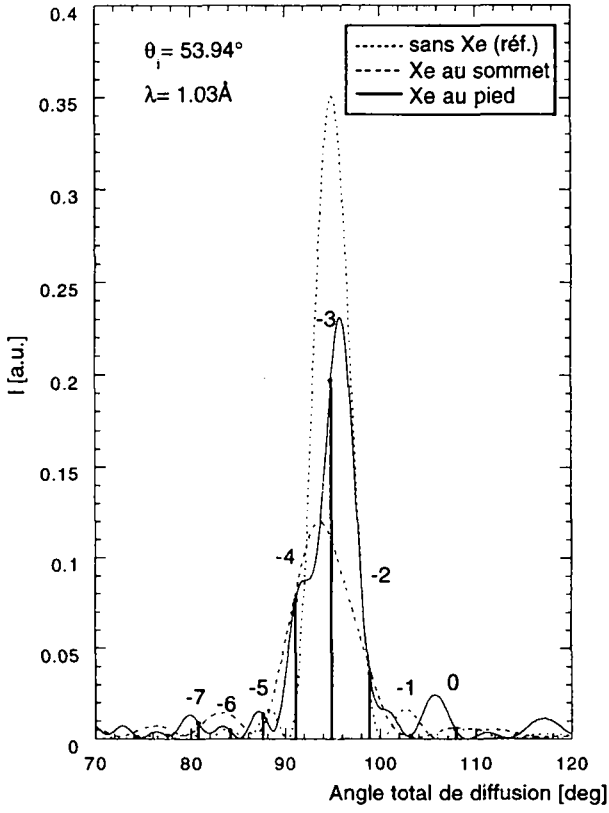



**fig. 7.16:** Simulations numériques des fonctions enveloppe des spectres de diffraction, d'après les profils présentés dans la figure 7.15. Le modèle utilisé pour les calculs est basé sur l'équation eikonale et un potentiel de type "Hard Wall" **(a)** surface propre **(b)** adatomes au sommet de la marche **(c)** adatomes au pied de la marche.

Dans la figure 7.15, les atomes de xénon sont représentés par des disques de3.4 Å de rayon. Cette valeur est choisie pour qu'elle corresponde environ à la hauteur d'une couche de xénon. Le profil ainsi construit est une approximation très simplifiée du potentiel réel. Mais, il est suffisant pour bien illustrer l'influence de la structure des terrasses sur l'aspect des spectres de diffraction.

La figure 7.16 montre bien les modifications apportées aux spectres par la présence d'adsorbats. Il est important de noter en particulier le rapport d'intensité entre le pic principal n= -3 et les deux pics latéraux n= -2 et n= -4. Dans le cas (b), adsorption au sommet de la marche, ils ont pratiquement tous les trois la même hauteur.

### 7.6.1. Diffraction à basse température

Dans ce paragraphe, nous allons montrer des spectres de diffraction mesurés à basse température dans une situation où la désorption est négligeable. On peut alors déposer une certaine quantité de xénon sur la surface puis, en éliminant le gaz de xénon de l'enceinte de mesure, figer cette situation. Le gaz adsorbé sur la surface formera la structure la plus favorable pour le recouvrement donné et aucune variation du recouvrement ne pourra la perturber.

En choisissant l'instant où l'exposition au xénon est interrompue, on peut mesurer le spectre de diffraction de la structure formée pour le recouvrement correspondant. La figure 7.17 présente trois spectres mesurés dans des conditions déterminées à partir de la figure 7.9, qui montrait l'intensité en fonction du recouvrement pour n= 0. Dans la figure 7.17, la courbe en trait plein est la mesure de référence avec la surface propre, 0 [$ML_{Xe}$]. Pour la mesure en pointillé, l'exposition a été interrompue au niveau de la structure nommée (c) dans la figure 7.9. C'est la complétion de la première rangée à 0.15 [$ML_{Xe}$] environ. La mesure traitillée correspond à la structure (d) de la figure 7.9, la complétion de la deuxième rangée.

En comparant les mesures de la figure 7.17 avec les simulations de la figure 7.16, on remarque tout d'abord que la cohérence n'est déjà pas parfaite pour la surface propre.

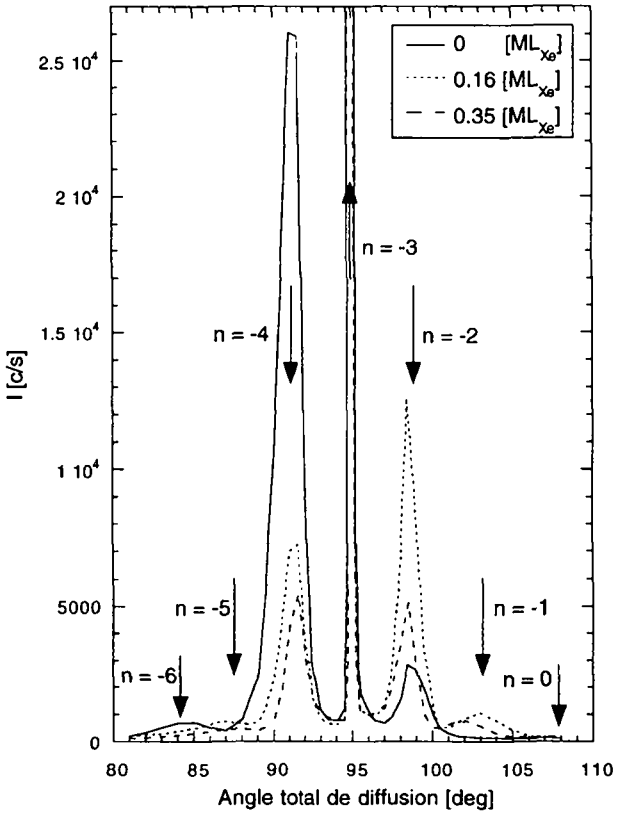



**fig. 7.17:** Mesure du spectre de diffraction à basse température (45K) pour $\theta_i$= 53.94° et $\lambda$= 1.03Å. Les spectres sont enregistrés après que la surface ait subi une exposition de xénon déterminée, puis le gaz est évacué de l'enceinte. Les trois courbes correspondent à: 0 [ML$_{Xe}$] surface propre, 0.16 [ML$_{Xe}$] adsorption de la première rangée environ, 0.35 [ML$_{Xe}$] adsorption de la deuxième rangée environ. Le sommet du pic n= -3 n'est pas visible sur la figure. Il passe de I= $2.9 \cdot 10^5$ [c/s] pour 0 [ML$_{Xe}$], à $2.2 \cdot 10^5$ [c/s] pour 0.16 [ML$_{Xe}$], et $1.1 \cdot 10^5$ [c/s] pour 0.35 [ML$_{Xe}$]. Pendant le même temps, parmi d'autres changements, deux pics auparavant invisibles apparaissent: n= -1 et n= -6.

Dans la mesure, le pic n= -1 n'est pas visible alors qu'il est présent, bien que faible sur la simulation. L'explication est claire. La description de la terrasse par un profil rectangulaire n'est pas réaliste. Il a été montré, en effet, que la marche doit être arrondie, formant une légère bosse [5]. Le pic n= -5 n'est pas visible non plus, soit qu'il corresponde à un minimum de l'enveloppe, soit qu'il soit noyé dans le flanc de n= -4.

Pour la mesure avec la première rangée de xénon, on voit apparaître les pics n= -2 et n=-3, alors que n=-6 disparaît. L'effet est celui d'un déplacement de l'enveloppe et d'un élargissement correspondant à une diminution de la largeur apparente de la terrasse. L'intensité du pic n= -3 diminue de 24%, mais le rapport avec l'intensité de n= -2 et n= -4 reste d'environ 10. Dans la simulation, le rapport de ces intensités n'est que de 2.3 et 1.5 pour l'adsorption au sommet des marches. La perturbation du spectre mesuré par rapport à celui de la surface propre n'est pas assez grande. On peut en conclure que l'adsorption a lieu probablement au pied des marches. Cette attribution est en accord avec des travaux sur les surface Pt(112), Pt(557) et Pt(332) [86, 90]. Par contre, elle ne correspond pas aux récentes observations STM sur Pt(111) par P. Zeppenfeld et al. [92] d'une décoration du sommet des marches par le xénon. Cependant, ces deux types d'observation ne sont pas forcément contradictoires. Sur les surfaces vicinales, les marches sont parallèles et forment un réseau dense et régulier (période $\leq$ 20Å). L'interaction entre les marches et forte et peut profondément changer les conditions d'adsorption du xénon par rapport à la surface Pt(111) étudiée par P. Zeppenfeld et al. qui présente des marches irrégulières séparées de plus de 100Å.

La mesure en présence de la deuxième rangée n'est pas très différente de la précédente. Essentiellement, les pics sont atténués. Le pic n= -1 est légèrement décalé, peut-être à cause de la proximité d'un minimum de la fonction enveloppe. La deuxième rangée est probablement également adsorbée au pied des marches. Une adsorption au sommet des marches aurait modifié le spectre de manière beaucoup plus profonde.

### 7.6.2. Diffraction à haute température

Pour compléter les mesures de diffractions, des spectres ont été enregistrées dans les mêmes conditions de diffusion que ceux de la figure 7.17, mais à haute température. Une pression constante de xénon est maintenu dans l'enceinte de l'échantillon. Dans ce cas, la surface est réellement à l'équilibre avec le gaz de xénon. On peut ainsi s'assurer que les phénomènes observés ne sont pas dus uniquement à la cinétique de l'adsorption mais représentent un état thermodynamique d'équilibre dans le diagramme de phase.

Dans la figure 7.18, les températures et la pression de xénon correspondent approximativement à celles des mesures de la figure 7.13. La dynamique n'était pas suffisante pour mesure des spectres au.dessous de 91K. La mesure en pointillé, à 95K, sert de référence. Elle a été enregistrée pour une surface propre, sans xénon, immédiatement avant de reproduire la même mesure en présence de xénon (trait plein). Elle a été renormée pour que l'intensité du pic n= -3 soit identique pour les deux mesures à 95K.

L'apparition des pic n= -1 et n= -5 avec l'adsorption de xénon est très nette. L'évolution en fonction de la température correspond parfaitement aux observations de la figure 7.13. Il est dommage que l'on n'ait pas pu poursuivre les mesures au-dessous de 90K, température de formation de la monocouche.

Une différence importante existe entre les mesures à haute et à basse température. A haute température, selon le modèle de Merikoski et al [100], il n'y a plus d'adsorption ordonnée au-delà de la première rangée. La phase solide bidimensionnelle croît de façon irrégulière jusqu'à la complétion de la monocouche.

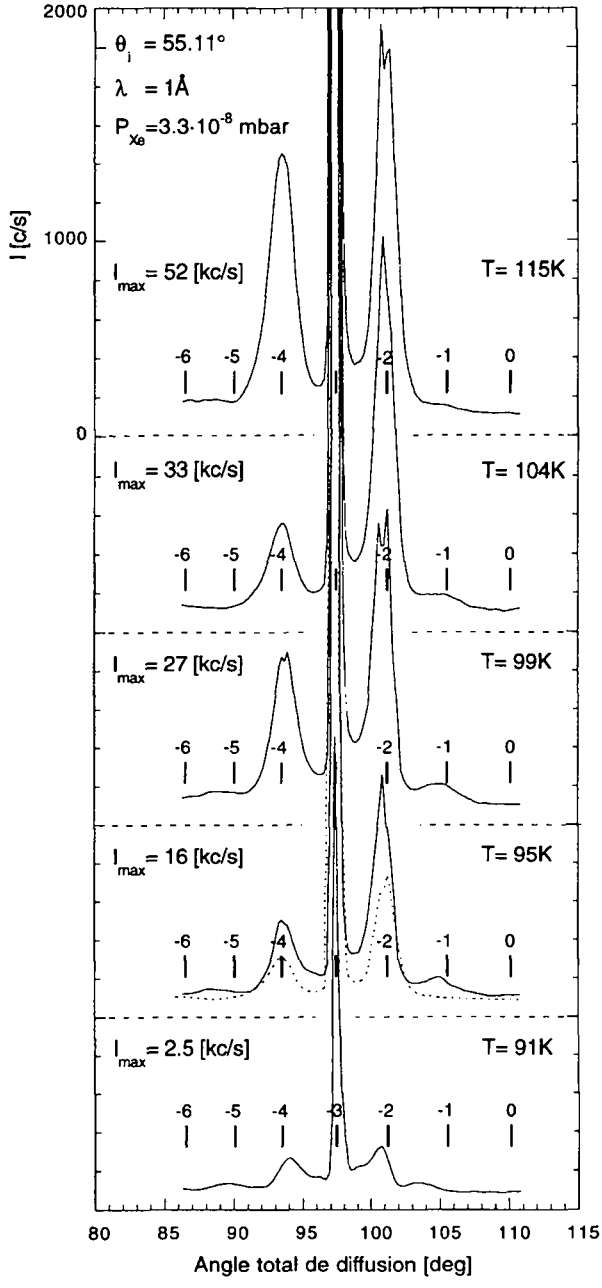

θi = 55.11°
λ = 1Å
PXe=3.3·10-8 mbar
Imax = 52 [kc/s]
T= 115K
Imax = 33 [kc/s]
T= 104K
Imax = 27 [kc/s]
T= 99K
Imax = 16 [kc/s]
T= 95K
Imax = 2.5 [kc/s]
T= 91K
-6 -5 -4 -3 -2 -1 0
I [c/s]
2000
1000
0
80 85 90 95 100 105 110 115
Angle total de diffusion [deg]

**fig. 7.18:** Série de spectres de diffraction mesurés à différentes températures, près du point de désorption de la première rangée de xénon, pour une surface en équilibre avec une atmosphère de xénon. Le pointillé reproduit une mesure de référence prise à la température de 95K, sans xénon, juste avant les autres mesure. Elle a été renormée pour que l'intensité du maximum n= -3 soit identique à celle de la mesure en présence de xénon à la même température. Notez en particulier l'évolution du pic n= -1 en fonction de la température.

## 7.7. Diagramme de phase du xénon sur Pt(997)

Pour pouvoir déterminer les grandeurs thermodynamiques telles que l'énergie d'adsorption. Il faut connaître la structure formée par le xénon sur la surface, à l'équilibre, en chaque point du diagramme de phase; c'est-à-dire pour chaque couple température-pression de xénon.

En principe, il serait possible de multiplier les mesures d'exposition au gaz. Mais cette procédure est longue et ardue étant donné que le système doit avoir atteint l'équilibre avant d'interrompre la mesure. Pour des pressions de xénon de l'ordre de $10^{-8}$ mbar cela peut représenter jusqu'à une heure par mesure, sans compter le temps de préparation.

Une alternative existe. On peut, dans une géométrie de diffusion fixe, enregistrer l'intensité d'un faisceau diffracté soit en fonction de la température de la surface soit en fonction de la pression partielle de xénon dans l'enceinte (pression 3D), l'autre variable étant maintenue constante. Les deux types de mesure sont en principe équivalents. Si la mesure est réalisée suffisamment lentement, la surface est pratiquement à l'équilibre. On parle alors de mesures en quasi-équilibre. Les changements importants de la structure du xénon sur la surface, caractéristiques des transitions de phase, se traduisent dans la mesure par une variation brusque de l'intensité ou de sa dérivée.

Dans notre installation, la température peut être contrôlée de manière beaucoup plus aisée que la pression. Les mesures à pression constante en fonction de la température sont les plus précises. C'est donc ce type de mesure que nous allons présenter et analyser ici, bien que nous ayons réalisé également des mesures en fonction de la pression à température fixe. Lorsque les mesures sont réalisées suffisamment lentement et que le système est donc toujours dans un état de quasi-équilibre, il est équivalent de mesurer la désorption (en augmentant T) ou l'adsorption (en diminuant

T). En fait, on peut se déplacer librement sur l'axe de la température en parcourant toujours la même courbe.

La figure 7.19 illustre la technique par une mesure typique. Cette mesure est enregistrée dans la condition de diffusion n= -1 idéale. Comme pour les mesures d'exposition au gaz, selon la géométrie de diffusion choisie, les phénomènes

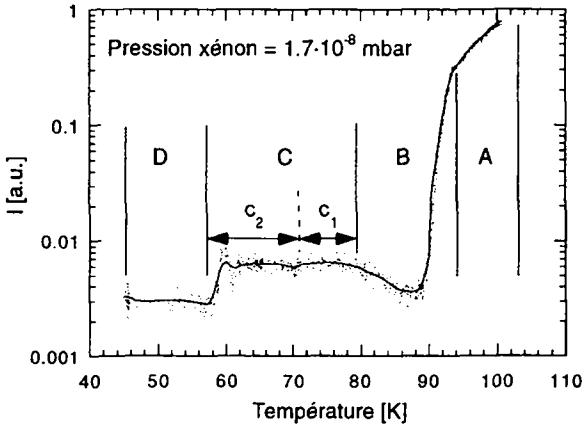



**fig. 7.19:** Mesure typique de désorption à pression de xénon constante. la géométrie est celle de n= -1 idéal ($\theta_i$= 82.62°, $\lambda$= 1.03Å). On distingue quatre domaines de température principaux. (A) désorption de la première rangée (B) formation de la première monocouche (C) monocouche (et bicouche) (D) domaine multicouche. La frontière A-B, bien visible ici, ne peut pratiquement plus être distingué sur les courbes enregistrées dans la géométrie n= -3 idéal. La limite $C_1$-$C_2$ est peu marquée. On ne peut la distinguer que sur quelques mesures. Elle est attribuée à la limite entre la première et deuxième couche.

survenant aux marches seront plus ou moins visibles. Dans la figure 7.19, ils se signalent par une rupture de pente nette séparant les domaines A et B. Par comparaison avec les mesures d'exposition au gaz, le domaine A peut ainsi être attribué à l'adsorption de la première rangée au pied des marches et le domaine B à la condensation de la première monocouche. Le domaine C est celui de la première et de la deuxième couche. Sur la figure 7.19, il est séparé en deux régions $C_1$

(première couche) et $C_2$ (deuxième couche). Entre ces deux régions la variation d'intensité est faible ce qui est en accord avec la variation de seulement 50% de la réfléctivité entre deux couches de xénon rapportée par le tableau 7.2. La transition est très difficile à observer. D'autant plus que l'intensité absolue en $C_1$ est très faible. Le domaine D est celui de la phase multicouche. C'est la croissance d'un cristal de xénon massif. Le pic de diffraction disparaît dans un fond d'intensité diffuse.

Pour palier au problème de l'intensité, les courbes utilisées pour la détermination de la position des transitions de phase sont mesurées sur n= -3 idéal qui est plus intense.

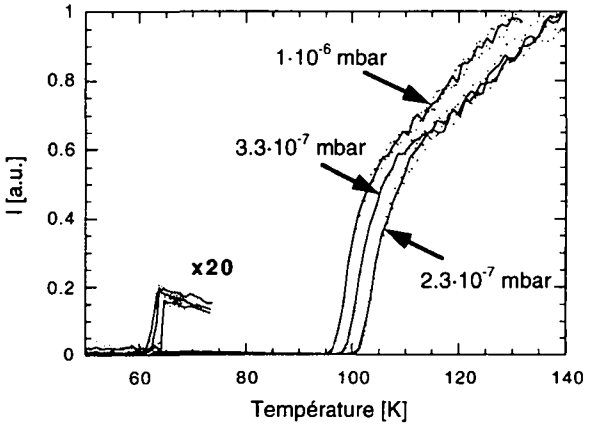



**fig. 7.20:** Trois courbes de l'intensité en fonction de la température pour différentes pressions de xénon. Le pic mesuré est n= -3 dans la condition idéale ($\theta_i$=55.17, $\lambda$=1.0Å).

Dans cette géométrie, la variation d'intensité entre C et D est bien visible. Par contre, la limite A-B entre la première rangée et le reste de la première monocouche n'est pratiquement plus visible. Par analogie avec les mesures d'exposition au gaz, la complétion de la première monocouche doit correspondre à la limite B-C; quand l'intensité passe par un maximum relatif. Avec une réflectivité de 1.5% pour la première couche de xénon (table 7.1), le minimum dans le domaine B correspond lui, d'après (7.9), à un recouvrement d'environ 0.9 [$ML_{Xe}$]. Mais le minimum et le maximum dans B ne sont pas toujours très visibles sur les mesures. Dans ce cas

l'incertitude sur la température de la transition est d'au moins 10%. De plus, même si la mesure est très lente (dT/dt≈ 3K/min.), lors du passage par les transitions de phase, le transport de masse peut être important et le temps nécessaire pour que le système retrouve l'équilibre plus long que l'intervalle entre deux points de mesure. Ceci entraîne une incertitude sur la position de la transition et masque souvent les changements faibles de l'intensité.

Afin de diminuer le poids de toutes ces incertitudes lors de la détermination du diagramme de phase, il est nécessaire de multiplier la mesure du type de courbes de la figure 7.19 sur la plus large gamme possible de pressions. On pourra ensuite reporter dans un graphique température-pression la position des transition de phase déduite de chaque mesure. La figure 7.20 illustre la démarche. On y observe trois courbes à différentes pressions dans le même graphique. Le décalage entre les courbes correspond au déplacement des températures de transition en fonction de la pression. On peut noter la difficulté de déterminer les positions exactes des transitions sur ce type de mesure.

Dans les paragraphes suivants, nous présentons le diagramme de phase tirée des mesures de l'intensité en fonction de la température. Toutes les courbes considérées ont été mesurées dans les mêmes conditions que celles de la figure 7.20, pour le pic n= -3 dans la condition idéale.

Seules les frontières B-C et C-D sont suffisamment visibles sur toutes les courbes pour permettre une analyse détaillée. La frontière $C_1$-$C_2$ ne peut être distinguée que sur quelques mesures à basse pression. La position exacte de la frontière A-B est très difficile à déterminer. Les points n'étant pas assez fiables, ils n'ont pas été reportés dans le diagramme.

Les points décrivant la limite entre deux phases forment un droite dans la représentation (1/T- ln p) de la figure 7.21. De la pente de ces droites, on peut tirer la chaleur latente d'adsorption grâce à l'équation (7.21) tirée de[93].

$$q=-k_B \cdot \left.\frac{\partial \ln p}{d(1/T)}\right|_{coex.} \qquad (7.21)$$

Les valeurs obtenues par atome sont reportées dans le tableau 7.3 ci-dessous, en comparaison avec les valeurs pour le xénon sur Pt(111) tirées de la référence [93]. La valeur pour la transition entre monocouche et bicouche n'est qu'indicative car elle ne porte que sur l'ajustement de trois points.

Les valeurs obtenues sont systématiquement plus petites que celles mesurées pour Xe/Pt(111). Les explications sont à rechercher d'une façon générale dans la présence

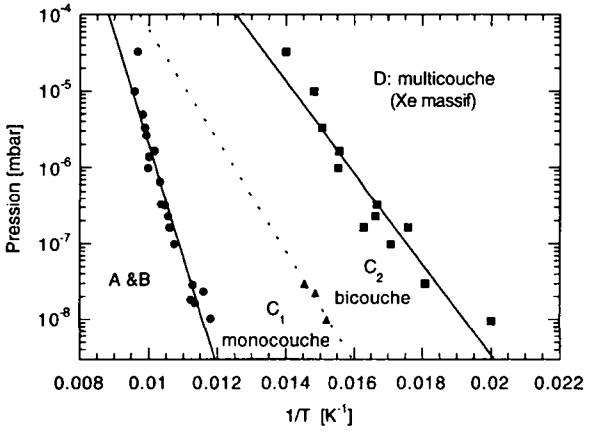



**fig. 7.21:** Diagramme de phase tiré des mesures de l'intensité en fonction de la température pour le pic n= -3 dans la condition idéale ($\theta_i$= 55.17, $\lambda$= 1.0Å). Les cercles représentent la position de la transition B-C, les triangles la position de la limite $C_1$-$C_2$, les carrés la limite C-D. Les traits représentent l'ajustement des points de mesure avec l'équation (7.21). Les labels se réfèrent aux domaines correspondants dans la figure 7.19.

des marches régulièrement espacées sur le Pt(997).

La chaleur d'adsorption pour la première couche sur Pt(997) est compatible avec la mesure sur Pt(111). Les marges d'erreur se recouvrent. La différence peut provenir de la modification du potentiel de la surface induit par le réseau régulier de marches. Cette explication corrobore le modèle de Merikoski et al. [100], discuté pour la croissance rangée par rangée. De plus, à chaque marche la périodicité de la structure

de xénon est interrompue. Les adsorbats dans ces sites sont dans un environnement asymétrique. Ils ne peuvent pas diminuer leur énergie par interaction avec leurs voisins.

La valeur obtenue pour la deuxième monocouche est purement indicative. Les trois points de mesure sur un domaine restreint de pression ne sont pas forcément représentatifs. L'incertitude de l'ajustage inscrite dans la table 7.3 est certainement bien inférieure à l'incertitude de la grandeur physique. On peut malgré tout voir dans la valeur obtenue une confirmation de la tendance à des chaleurs latentes plus faibles que sur Pt(111).

| | **formation de la monocouche** | **formation de la 2e couche** (3points) | **sublimation du xénon massif** |
|---|---|---|---|
| **Xe/Pt(997)** | 290±15 meV | 144±40 meV | 119±12 meV |
| **Xe/Pt(111)** | 311±16 meV | 205±12 meV | 171±12 meV |

**tabl. 7.3:** Energies latentes d'adsorption tirées des mesures de la figure 7.21 ajustées avec l'équation 7.21. les valeurs pour Xe/Pt(111) proviennent de la référence [93].

La valeur de la chaleur de sublimation de la phase multicouches est la plus surprenante. Elle beaucoup plus petite que la valeur correspondante sur Pt(111). On peut l'expliquer en supposant que le cristal de xénon n'est pas parfait mais contient au contraire un grand nombre de défauts. Ces défauts sont probablement les dislocations imposées au xénon par la structure en terrasses du substrat. Elle confirme la croissance couche par couche, que nous avons déjà décrite, qui conserve la structure du substrat et signifie que l'influence du substrat s'exerce encore après un grand nombre de couches.

## 7.8. Synthèse

Dans ce chapitre nous avons présentée l'adsorption du xénon sur la surface vicinale (997) du platine. Nous avons décrit tant la cinématique de l'adsorption que les états d'équilibre. Les mesures ont porté sur une vaste gamme de températures et de pressions allant de 33K à la désorption complète et de $10^{-9}$ mbar à $10^{-4}$ mbar. Nous avons étudié le rôle des marches périodiques, la croissance de la monocouche et la croissance du xénon massif.

Nous avons montré une adsorption préférentielle au pied des marches et une croissance unidimensionnelle de la première monocouche rangée par rangée à basse température. Nous avons vu que cette croissance subit une évolution vers une croissance "rugueuse" unidimensionnelle lorsque la température augmente. Ce type de croissance est observée pour la première fois expérimentalement.

Nous avons vu que les couches successives de xénon croissent à basse température selon un mode couche par couche quasi parfait. Nous avons déterminé la réflectivité de la première couche comme valant 1.5% de la réflectivité du Pt(997) propre. L'atténuation pour chaque couche successive est de 50% environ. La hauteur séparant les couches dans le film épais de xénon est de 3.6Å. Cette valeur est l'indication d'une structure incommensurable avec le platine et correspond à la valeur du cristal de xénon massif.

Nous avons construit le diagramme de phase du xénon sur la surface (997) du platine et nous avons déterminé les chaleurs latentes d'adsorption de la première couche, de la deuxième couche et du film épais de xénon.

Le système xénon sur Pt(997) a révélé une grande richesse de comportements qui apportent un éclairage nouveau sur le rôle des marches dans l'adsorption sur les surfaces métalliques vicinales. Il a permis de démontrer les capacités de la diffraction de l'hélium comme outil d'investigation d'un système complexe.

# 8. Conclusion et perspectives

Dans ce travail, nous avons décrit les principes d'un spectromètre pour l'étude des surfaces par diffusion de l'hélium, utilisant une surface vicinale pour l'analyse diffractive de l'énergie des atomes. Nous avons discuté les performances et les limitations de ce type d'appareil comparé aux spectromètres classiques à temps de vol. L'utilisation de surfaces vicinales, de structure analogues aux réseaux échelette utilisés en optique, concentre toute l'intensité analysée dans un seul pic très dispersif; ce qui permet d'éviter les grandes pertes d'intensités observées lors de l'emploi de réseaux plans. Le même principe permet de concevoir un monochromateur actif du faisceau primaire. L'analyse par diffraction apparaît être la solution pour améliorer la résolution énergétique des spectromètres d'au moins un ordre de grandeur et peut être plus.

Nous avons montré la validité du principe de spectromètre cité plus haut par la construction d'un appareillage le mettant en oeuvre. La description de la conception et du fonctionnement de cet instrument nous ont permis d'illustrer ses performances et ses potentialités. A part la méthode d'analyse de l'énergie, d'autres solutions originales ont permis d'étendre substantiellement la capacité de mesure de ce type d'instrument.

La surface (997) du platine, que nous utilisons également comme élément diffractant pour l'analyse en énergie, a été étudiée. Nous avons utilisé la simulation numérique de la diffraction pour comparer les mesures STM avec les mesures de diffusion de l'hélium. Il a été montré que la distribution statistique de la largeur des terrasses n'affecte pas les performances de l'instrument et également que cette distribution

obéit à un modèle faisant intervenir une forte répulsion entre les marches qui stabilise la structure. L'intensité de l'interaction est dix fois plus grande que pour le silicium, par exemple, et cent fois plus grande que la simple répulsion entropique. Nous avons observé le facettement partiel de la surface propre, dû à l'instabilité thermique de celle-ci. L'évolution du facettement avec la température est décrit par un mécanisme de nucléation et croissance. Il trouve son origine dans la diminution de l'énergie libre de la surface par reconstruction de la surface (111) des facettes.

Finalement, les possibilités nouvelles offertes par l'appareillage ont été utilisées pour étudier l'adsorption des gaz rares sur Pt(997), en particulier le xénon. La présence d'un réseau dense de marches régulièrement espacées influence profondément l'adsorption. La croissance du film de xénon est du type couche par couche presque parfait. La structure en terrasses du substrat est partiellement conservée dans le film de xénon jusqu'à la sixième couche au moins. La croissance de la première couche débute par l'adsorption du xénon au pied des marches. Des résultats analogues ont été observés pour l'adsorption du krypton. Les mesures étant intervenues pendant la fin de la rédaction de ce document, leur analyse n' a pas pu être inclue. Ils seront l'objet d'un publication ultérieure.

Dans la première couche, la croissance du film de xénon a lieu rangée par rangée à basse température. La température augmentant, cette croissance "unidimensionnelle" devient désordonnée. Cette observation expérimentale est la première, à notre connaissance, de la croissance rangée par rangée prédite par les simulations numériques.

L'appareillage a montré de grandes potentialités. De nouveaux échantillons permettront de mettre en évidence d'autres capacités que nous n'avons pas pu illustrer. Dans un futur proche, des modifications de l'instrument devraient permettre d'améliorer encore sa résolution en énergie. Outre la poursuite de l'étude des surfaces, il sera employé pour l'étude de dispositifs d'optique atomique. Nous espérons que ce type de manipulation des ondes de matière, par diffraction sur les surfaces ou d'autres dispositifs, soit le premier pas vers de nouvelles applications des faisceaux atomiques dans la physique des surfaces et dans d'autres domaines.

# Bibliographie


1. Feenstra, R.M., J.A. Stroscio, J. Tersoff, and A.P. Fein. *Atom-selective imaging of the GaAs(110) surface.* Phys. Rev. Lett. **58**, (1987).

2. Hamers, R.J., R.M. Tromp, and D.J. E. *surface electronic of Si(111)-(7x7) resolved in real space.* Phys. Rev. Lett. **56**, 1972-1974 (1986).

3. Gwo, S., A.R. Smith, and C.K. Shih. *Vacancy migration, adatommotion and atomic bistabillity on the GaAs(110) surface studied by scanning tunneling microscopy.* J. Vac. Sci. Technol. A **11**, (1993).

4. Kern, K., R. David, and G. Comsa. *Low-energy helium nozzle beam.* Rev. Sci. Instrum. **56**, (1985).

5. Comsa, G., G. Mechtersheimer, B. Poelsema, and S. Tomoda. *Direct evidence for terrace bending from He beam scattering on Pt(997).* Surf. Sci. **89**, 123-132 (1979).

6. Harris, J., A. Liebsch, G. Comsa, G. Mechtersheimer, B. Poelsema, and S. Tomoda. *Refraction effects in atom scattering from stepped surfaces.* Surf. Sci. **118**, 279-290 (1982).

7. Hulpke, E., ed. *Helium atom scattering from surfaces*. 1992 ed. Springer series in surface Sciences, ed. G. Ertl. Vol. 1. 1992, Springer Verlag: Berlin-Heidelberg. 323.

8. Engel, T.H. and K.H. Rieder, *Structural studies of surfaces with atomic and molecular beam diffraction,* in *Structural studies of surfaces,* G. Höhler, Editor. 1982, Springer-Verlag: Heidelberg. p. 55-180.

9. Yinnon, Y., U. Minglegrin, and R.B. Gerber. *Dynamics of molecular scattering from stepped surfaces.* J. Chem. Phys. **73**, 5363-5370 (1980).

10. Kirsten, E. and K.H. Rieder. *Determination of the full He-Pt(110)(1x2) interaction potential from analyses of helium diffraction intensities.* Surf. Sci. **222**, L837-1844 (1989).

11. Gorse, D., B. Salanon, F. Fabre, A. Kara, J. Perreau, G. Armand, and J. Lapujoulade. *Diffractionof helium from Cu(110), (113), (115), and(117); interaction potential and surface cristallography.* Surf. Sci. **147**, (1984).

12. Salanon, B. and J. Lapujoulade. *Helium scattering from disordered surfaces.* Comput. Phys. Commun. **80**, 32-52 (1994).

13. Franchini, A. and V. Bortolani. *Inelastic He-atom scattering from metal surfaces.* Comput. Phys. Commun. **80**, 90-118 (1994).

14. Askar, A. *The continuum solid and compliance function in gas-surface low energy collisions.* Comput. Phys. Commun. **80**, 168-199 (1994).

15. Blake, R.J. *Calculation of low energy atomic diffraction (LEAD) intensities.* Comput. Phys. Commun. **33**, 425-444 (1984).

16. Cvetko, D., A. Lausi, A. Morgante, F. Tommasini, P. Cortona, and M.G. Dondi. *A new model for atom-atom potentials.* J. Chem. Phys. **100**, (1994).

17. Kuhnke, K., E. Hahn, R. David, P. Zeppenfeld, and K. Kern. *Probing surfaces with thermal energy atoms: proposal for a novel triple-axis He-surface spectrometer.* Surf. Sci. **272**, 118-129 (1992).

18. David, R. *Helium scattering studies of characterized metal surfaces and overlayers*. Thèse EPFL (CH) (1990).

19. Hahn, E. *Monochromatisierung thermischer Heliumstrahlen.* Thèse Universität Bonn (D) (1990).

20. Krantowitz, A. and J. Grey. *A high intensity source for molecular beam. Part I. Theoretical.* Rev. Sci. Instrum. **22**, 328-333 (1951).

21. Fenn, J.B. *Order from chaos.* Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.) **89**, 309-331 (1980).

22. Kern, K. *Analyse der gaskinetischen Parameter in hochexpandierten Helium-, Wasserstoff-, und Deuterium-Düsenströmungen*. Thèse Universität Bonn (D) (1984).

23. Toennies, J.P. and K. Winkelmann. *theoretical studies of highly expanded free jets: Influence of quantum effects and a realistic intermolecular potential.* J. Chem. Phys. **66**, 3965-3979 (1977).

24. Wang, J., V.A. Shamiaman, B.R. Thomas, J.M. Wilkinson, J. Riley, C.F. Giese, and W.R. Gentry. *Speed ratios greater than 1000 and temperatures less than 1mK in a pulsed He beam.* Phys. Rev. Lett. **60**, 696-699 (1988).

25. Luo, F., G.C. McBane, G. Kim, C.F. Giese, and W.R. Gentry. *The weakest bond: experimental observation of helium dimer.* J. Chem. Phys. **98**, 3564-3567 (1993).

26. Haberland, H., U. Buck, and M. tolle. *velocity distribution of supersonic nozzle beams.* Rev. Sci. Instrum. **56**, 1712-1715 (1985).

27. Kern, K., B. Lindenau, R. David, and G. Comsa. *Absolute determination of molecular-beam intensities.* Rev. Sci. Instrum. **56**, 52-57 (1985).

28. Schief, H. *Vicinal surfaces as nanoscopic echelette gratings for atomic waves and its application to He-surface spectroscopy.* Thèse EPFL (1995).

29. Anderson, J.B., *molecular beams from nozzle sources,* in *molecular beams ...*, P.P. Wegner, Editor. 1974, M. Dekker: New York.

30. Rieder, K.H. and W. Stocker. *Observation of pronounced Neon diffraction from low-index metal surfaces.* Phys. Rev. Lett. **52**, 352-355 (1984).

31. Budry, J.-L. *Construction et caractérisation d'une source de jet moléculaire pulsé.* Thèse EPFL (CH) (1995).

32. Kuhnke, K. *Untersuchung von Struktur und Dynamik der Pt(100)-Oberfläche mit hochauflösender Heliumstreuung.* Thèse Bonn (D) (1991).

33. Kuhnke, K., K. Kern, R. David, and G. Comsa. *High efficiency molecular-beam ionization detector with short ionization region.* Rev. Sci. Instrum. **65**, 3458-3465 (1994).

34. Knauer, F. and O. Stern. *Intensitätmessungen an Molekularstrahlen von Gasen.* ZS.f.Phys. **53**, 766-778 (1929).

35. Knauer, F. and O. Stern. *Über die Reflexion von Molekularstrahlen.* ZS.f.Phys. **53**, 779-791 (1929).

36. Estermann, I. and O. Stern. *Beugung von Molekularstrahlen.* ZS.f.Phys. **61**, 95-125 (1930).

37. Estermann, I., R. Frisch, and O. Stern. *Monochromasierung der de Broglie-Wellen von Molekularstrahlen.* ZS.f.Phys. **73**, 348-365 (1931).

38. Mason, B.F. and B.R. Williams. *Inelastic scattering of He atoms from Cu(001) at low temperature with energy analysis.* J. Chem. Phys. **75(5)**, 2199-2203 (1981).

39. Bruhat, G. and A. Kastler. *Optique*. in Cours de physique générale, Paris: Masson & Cie, 1959.

40. Wagner, H., *Physical and chemical properties of stepped surfaces,* in *Solid surface physics,* G. Höhler, Editor. 1979, Springer-Verlag: Heidelberg. p. 151-221.

41. Schief, H., V.E. Marsico, K. Kuhnke, and K. Kern. *Monochromatisation of atomic waves by nanoscopic echelette gratings.* to be published

42. Blanc, M. *Développement d'un détecteur d'hélium à efficacité augmentée*. Thèse EPFL (1995).

43. Comsa, G. *Coherence length and/or transfer width.* Surf. Sci. **81**, 57-68 (1979).

44. Carnal, O. *Beam splitter, lens and interferometer for metastable helium atoms by diffraction from microfabricated transmisson structures*. Thèse ETHZ (CH) (1992).

45. De Broglie, L., *Le rôle de l'Ingénieur au siècle de la science: discours pour le 50e anniversaire de l'Ecole Charliat,* in *Nouvelles perspectives en microphysique,* L. De Broglie, Editor. 1951, Flammarion: Paris. p. 263-272.

46. NSK, M.C.T., *Megatorque motor system.* 1989, Nippon Seiko K.K.: Tokyo (Jpn).

47. Franke GmbH, *Bewgungs- und Positioniertechnik*. 1991, FRanke GmbH: Aalen//Würt (D).

48. Kern, K., R. David, R.L. Palmer, G. Comsa, J. He, and T.S. Rahman. *Adsorbate-induced Rayleigh-phonon Gap of p(2x2)0/Pt(111).* Phys. Rev. Lett. **56**, 2064-2067 (1986).

49. Steininger, H. *Adsorption von Sauerstoff, Kohlen monoxid und Äthylen aus der Pt(111)-Fläche*. Thèse T.H. Aachen (1982).

50. Doak, R.B., *Bericht 14/1981*. 1981, Max-Planck Institut für Strömungs forschung Göttingen:

51. Poelsema, B. and G. Comsa. *Scattering of thermal energy atoms from disorderd surfaces*. in Springer tracts in modern physics, Vol. 1, Berlin-Heidelberg: Springer Verlag, 1989.

52. Daiser, S. and K. Wandelt. *The short ranging catalytic activity of surface defects: two forms of adsorbed oxygen on a stepped Pt(111) surface at 100K.* Surf. Sci. Lett. **128**, L213-L218 (1983).

53. Lang, B., R.W. Joyner, and G.A. Somorjai. *Low energy electon diffraction studies of chemisorbed gases on stepped surfaces of platinum.* Surf. Sci. **30**, 454-474 (1972).

54. Siddiqui, H.R., X. Guo, I. Chorkendorff, and J.T.J. Yate. *CO adsorbtion site exchange between step and terrace sites on Pt(112).* Surf. Sci. Lett. **191**, L813-L818 (1987).

55. Verheij, L.K., M. Freitag, M.B. Hugenschmidt, I. Kempf, B. Poelsema, and G. Comsa. *Autocatalytic behavior and role of oxygen diffusion in the hydrogen-oxygen reaction on Pt(111).* Surf. Sci. **272**, 276-282 (1992).

56. Xu, J. and J.T.J. Yates. *Catalytic oxydation of CO on Pt(335): a study of the active site.* J. Chem. Phys. **99**, 725-732 (1993).

57. Lang, B., R.W. Joyner, and G.A. Somorjai. *Low energy electron diffraction studies of high index crystal surfaces of platinum.* Surf. Sci. **30**, 440-453 (1972).

58. Mechtersheimer, G. *Streung von themischen Heliumatomen an reinen und sauerstoffbedckten Pt(111)- und Pt(997)-Oberflächen.* Thèse Universität Bonn (D) (1981).

59. Hahn, E. *Structure and reactivity of vicinal Pt and low-index Cu/Pd surfaces.* Thèse Ecole Polytechnique fédérale de Lausanne (CH) (1994).

60. Blakely, D.W. and G.A. Somorjai. *The stability and structure of high Miller index platinum crystal surfaces in vacuum and in presence of adsorbed carbon and oxygen.* Surf. Sci. **65**, 419-442 (1977).

61. Comsa, G., G. Mechtersheimer, and B. Poelsema. *He beam scattering and LEED evidence for partial facetting of a Pt(997) surface.* Surf. Sci. **97**, L297-L303 (1980).

62. Affentauschegg, C. *Helium atom diffraction from a vicinal Pt surface.* Thèse Université de Lausanne (1994).

63. Drechsler, M. *The thermal faceting of surface by low coverage adsorption. A model and analyses of field emission microscope experiments.* Surf. Sci. **266**, 1-10 (1992).

64. Zangwill, A. *Physics at surfaces*. Vol. 1, Cambridge: Cambridge University Press, 1992.

65. Herring, C. *Some theorems on the free energies of crystal surfaces*. Phys. Rev. **82**, 87-93 (1951).

66. Flytzani-Stephanopoulos, M. and L.D. Schmidt. *Morphology and etching processes on macroscopic metal catalysts*. Prog. Surf. Sci. **9**, 83-111 (1979).

67. van Pinxteren, H.M., B. Pluis, and J.W.M. Frenken. *Temperature dependence of surface -melting-induced faceting of surfaces vicinal to Pb(111)*. Phys. Rev. B **49**, 13798-13808 (1994).

68. Ozcomert, J.S., W.W. Pai, N.C. Bartlett, and J.E. Reutt-Robey. *Kinetics of oyxgen-induced faceting of vicinal Ag(110)*. Phys. Rev. Lett. **72**, 258-261 (1994).

69. Mirang, Y., S.G.J. Mochrie, D.M. Zehner, G.M. Watson, and D. Gibbs. *Faceting and the orientational phase diagram of stepped Pt(001) surfaces*. Physical Review B **49**, 16702-16720 (1994).

70. Conrad, E.H. *Surface roughening, melting and faceting*. Prog. Surf. Sci. **39**, 65-116 (1992).

71. Bartlett, N.C., T.L. Einstein, and E.D. Williams. *The influence of step-step interactions on step wandering*. Surf. Sci. Lett. **240**, L591-L598 (1990).

72. Williams, E.D. and N.C. Bartlet. *Thermodynamics of surface morphology*. Science **251**, 393-400 (1991).

73. Hahn, E., A. Fricke, H. Röder, and K. Kern. *Structure and complete passivation of Pt(997)*. Surf. Sci. **297**, 19-26 (1993).

74. Michely, T. and G. Comsa. *Temperature dependance of the sputtering morphology of Pt(111)*. Surf. Sci. **256**, 217-226 (1991).

75. Comsa, G., G. Mechtersheimer, and B. Poelsema. *He-beam scattering study of the dynamics of oxygen induced reconstruction of the Pt(997) surface*. Surf. Sci. **119**, 159-171 (1982).

76. Williams, E.D., R.J. Phaneuf, J. Wei, N.C. Bartlett, and T.L. Einstein. *Thermodynamics and statistical mechanics of the faceting of stepped Si(111)*. Surf. Sci. **294**, 219-242 (1993).

77. Bott, M., M. Hohage, T. Michely, and G. Comsa. *Pt(111) reconstruction induced by enhanced Pt gas-phase chemical potential*. Phys. Rev. Lett. **70**, 1489-1492 (1993).

78. Sandy, A.R., S.G.J. Mochrie, D.M. Zehner, G. Grübrl, K.G. Huang, and D. Gibbs. *Reconstruction of the Pt(111) surface.* Phys. Rev. Lett. **68**, 2192-2195 (1992).

79. Isa, S.A., R.W. Joyner, and M.W. Roberts. *Developpment of stepped surface regions in polycristalline gold.* incomplete (1975).

80. Needs, R.J., M.J. Godfrey, and M. Mansfield. *Theory of surface stress and surface reconstruction.* Surf. Sci. **242**, 215-221 (1991).

81. Poelsema, B., L.K. Verheij, and G. Comsa. *Adsorption, 2D phase transition and commensurate 2D phase of Xe on Pt(111).* Surf. Sci. **152/153**, 851-858 (1985).

82. Poelsema, B., L.K. Verheij, and G. Comsa. *Direct evidence for two-dimensional Xe gas-solid phase transition on Pt(111) by means of thermal He scattering.* Phys. Rev. Lett. **51**, 2410-2412 (1983).

83. Miranda, R., S. Daiser, K. Wandelt, and G. Ertl. *Thermodynamics of xenon adsorption on Pd(s)8(100)x(110): from steps to multilayers.* Surf. Sci. **131**, 61-91 (1983).

84. Miranda, R., E.V. Albano, S. Daiser, K. Wandelt, and G. Ertl. *Roughening transition in adsorbed xenon multilayers.* J. Chem. Phys. **80**, 2931-2937 (1984).

85. Hilgers, G., M. Potthoff, N. Müller, and U. Heinzmann. *Structure investigation of Xe-adsorbed layers by spin-polarized low-energy electron diffraction. II ($\sqrt{3}$x$\sqrt{3}$)R30°-Xe/Pd(111) and the 'dilute' phase of Xe/Pd(111).* Surf. Sci. **322**, 207-220 (1995).

86. Cathrine, B., D. Fargues, M. Alno, and J.J. Ehrhardt. *A photoemission study of the adsorption of the first and second layer of xenon on Pt(332).* Surf. Sci. **259**, 162-172 (1991).

87. Ramseyer, C., C. Girardet, P. Zeppenfeld, J. Goerge, M. Büchel, and G. Comsa . *Xe monolayer adsorption on Cu(110): experiments and interaction calculations.* Surf. Sci. **313**, 251-265 (1994).

88. Potthoff, M., G. Hilgers, N. Müller, U. Heinzmann, L. Haunert, J. Braun, and G. Borstel. *Structure investigation of Xe-adsorbed layers by spin-polarized low-energy electron diffraction. I ($\sqrt{3}$x$\sqrt{3}$)R30°-Xe/Pt(111).* Surf. Sci. **322**, 193-206 (1995).

89. Jablonski, A. and K. Wandelt. *The influence of surface defects on the growth behaviour of adsorbed xenon layers.* Surf. Sci. **251/252**, 650-655 (1991).

90. Siddiqui, H.R., P.J. Chen, X. Guo, and J.T.J. Yates. *A comparative kinetic study of xenon adsorption on a flat Pt(111) and stepped Pt(557) and Pt(112) surfaces.* J. Chem. Phys. **92**, 7690-7698 (1990).

91. Horch, S., P. Zeppenfeld, and G. Comsa. *A scanning tunneling microscopy study of the adsorption of Xe on Pt(111) up to one monolayer.* Appl.phys. A **60**, 147-153 (1995).

92. Zeppenfeld, P., S. Horch, and G. Comsa. *Interaction of xenon at surface steps.* Phys. Rev. Lett. **73**, 1259-1261 (1994).

93. Kern, K. *Untersuchung dynamischer Oberflächeneigenschaften und zweidimensionaler Phasenübergänge an einer reinen und adsorbatbedeckten Pt(111)-Oberfläche mittels hochaufgelöster He-Streung.* Thèse Universität Bonn (D) (1986).

94. Barjer, J.A. and C.T. Rettner. *Accurate potential energy surface for Xe/Pt(111): a benchmark gas/surface interaction potential.* J. Chem. Phys. **97**, 5844-5850 (1992).

95. Sneh, O. and S.M. George. *Xenon diffusion on a stepped Pt(11,11,9) surface.* J. Chem. Phys. **101**, 3287-3297 (1994).

96. Poelsema, B., L.K. Verheij, and G. Comsa. *Temperature dependency of the initial sticking probability of H2 and CO on Pt(111).* Surf. Sci. **152/153**, 496-504 (1985).

97. Poelsema, B., A.F. Becker, G. Rosenfeld, R. Kunkel, N. Nagel, L.K. Verheij, and G. Comsa. *On the shape of the in-phase TEAS oscillations during epitaxial growth of Pt(111).* Surf. Sci. **272**, 269-275 (1992).

98. Poelsema, B., R. Kunkel, N. Nagel, A.F. Becker, G. Rosenfeld, L.K. Verheij, and G. Comsa. *New phenomena in homoepitaxial growth of metals.* Appl.phys. A **53**, 369-376 (1991).

99. Wandelt, K. *Poperties and influence of surface defects.* Surf. Sci. **251/252**, 387-395 (1991).

100. Merikoski, J., J. Timonen, and K. Kaski. *Adsorption on a stepped substrate.* Phys. Rev. B **50**, 7925-7931 (1994).

101. Cowley, J.M. *Diffraction physics.* Vol. 1, Amsterdam: North-Holland, 1981.

# Curriculum Vitae


| | | |
|---|---|---|
| **nom :** | **Vittorio Emilio MARSICO** | |
| **naissance:** | 06 mars 1966, à La Chaux-de-Fonds | |
| **nationalité:** | Italienne | |
| **état civil :** | Marié | |
| **domicile:** | 13, rue des sorbiers | |
| | CH- 2300 La Chaux-de-Fonds | |


| | | |
|---|---|---|
| **LANGUES** | **français** | Langue maternelle |
| | **italien** | Langue maternelle |
| | **anglais** | Très bonnes connaissances |
| | **allemand** | Bonnes connaissances |
| | **espagnol** | connaissances de base |
| **FORMATION** | **1972-1981** | Scolarité obligatoire à la Chaux-de-Fonds |
| | **1981-1984** | Gymnase cantonal de la Chaux-de-Fonds |
| | **1984-1990** | Etudes en physique à l'Université de Neuchâtel |
| **DIPLÔMES** | **1984** | Maturité Fédérale type C. |
| | **1990** | Diplôme de Physicien de l'Université de Neuchâtel. |
| | sujet : | *Fabrication et caractérisation de films minces en $YBa_2Cu_3O_7$ supraconducteur.* |
| **ACTIVITE PROF.** | **1989-1990** | Assistant non diplômé à l'Université de Neuchâtel: |
| | enseignement: | *exercices dirigés de physique générale1ère année* |
| | **1990-1991** | Ingénieur conseil en pollution atmosphérique chez BioConseils SA à Neuchâtel |
| | **1991** | Stage au centre de recherches KFA-Jülich (Allemagne) |
| | **1991-1995** | Assistant à l'EPFL |
| | recherche: | *physique des surfaces* |
| | enseignement: | *exercices dirigées de mécanique pour étudiants en microtechnique 1ère année* |