



HAL
open science

Repulsion et attraction lors de la mise en ordre de films bidimensionnels de métaux alcalins, le césium et le lithium sur la surface NI(111)

Abdel Ilah Faké

► **To cite this version:**

Abdel Ilah Faké. Repulsion et attraction lors de la mise en ordre de films bidimensionnels de métaux alcalins, le césium et le lithium sur la surface NI(111). Sciences de l'ingénieur [physics]. Université Henri Poincaré - Nancy 1, 1991. Français. NNT : 1991NAN10275 . tel-01748581

HAL Id: tel-01748581

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01748581>

Submitted on 29 Mar 2018

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

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



AVERTISSEMENT

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

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

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

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

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

Université de Nancy I
Faculté des Sciences
C. N. R. S.
Laboratoire Maurice Letort

U. F. R.
Sciences et Techniques de
la Matière et des Procédés
G. F. D.
Sciences et Génie
des Matériaux

THESE

présentée

A L'UNIVERSITE DE NANCY I

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE NANCY I

Spécialité : " Sciences des Matériaux "

par

Abdel Ilah FAKÉ

***Répulsion et attraction lors de la mise en ordre
de films bidimensionnels de métaux alcalins - le
césium et le lithium sur la surface Ni(111)***

soutenue le 19 novembre 1991 devant la Commission d'Examen

Président	:	M. G. KRILL
Rapporteurs	:	M. J. C. BERTOLINI M. P. LÉGARÉ
Examineurs	:	M. A. CASSUTO M. J. JUPILLE

A la mémoire de mon père

A ma mère

A toute ma famille

AVANT-PROPOS

Cette thèse a été préparée au *Laboratoire Maurice Letort* du Centre National de la Recherche Scientifique à *Villers-Les-Nancy*, dirigé par Monsieur *B. MUTAFTSCHIEV* directeur de Recherche au *CNRS*. Je le remercie de m'avoir accueilli dans ce laboratoire.

Monsieur *J. JUPILLE*, Directeur de Recherche au *CNRS*, a dirigé ce travail auquel il n'a cessé de manifester un grand intérêt. Je lui exprime toute ma profonde reconnaissance pour l'aide efficace qu'il m'a accordée pour sa passion des sciences des surfaces qu'il a su me faire partager au cours de nos discussions et pour les précieux conseils qu'il m'a prodigués et qui ont permis de mener à bien ce travail.

Je suis très reconnaissant à Monsieur *G. KRILL*, Professeur à l'*Université de Nancy I*, de m'avoir fait l'honneur d'accepter de présider le jury de cette thèse.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur *P. LÉGARÉ*, Professeur à l'*Université Louis PASTEUR* à *Strasbourg*, ainsi qu'à Monsieur *J. C. BERTOLINI*, Directeur de Recherche à l'*IRC* à *Villeurbane* d'avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail et de me faire l'honneur de le juger.

Monsieur *A. CASSUTO*, Directeur de Recherche au *CNRS-Nancy*, m'a fait l'honneur d'accepter de faire partie de mon jury. Qu'il trouve ici l'expression de ma respectueuse gratitude.

Je voudrais également remercier Monsieur *P. DOLLE*, Chargé de Recherche au *CNRS* (actuellement à *Grenoble*), pour l'aide et l'amitié qu'il m'a apportées tout au long de ce travail.

Mes remerciements vont enfin à tous ceux qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail. Je citerai en particulier Monsieur *B. BIGEARD* en ce qui concerne l'appareillage, Messieurs *G. ANTOINE*, *J.P. MIHE* et *P. KISSIENNE* pour la partie électronique, Monsieur *J. LAMBERT* pour la partie photos, Monsieur *M. ALNOT* pour sa compétence et sa disponibilité, tout le personnel de l'atelier de mécanique et celui du secrétariat.

PLAN GENERAL

I - INTRODUCTION GENERALE

II - TECHNIQUES EXPERIMENTALES

III - ADSORPTION DU CESIUM SUR Ni(111)

IV - ADSORPTION DU LITHIUM SUR Ni(111)

V - CONCLUSION GENERALE

CHAPITRE I

INTRODUCTION GENERALE

Qui voudrait produire aujourd'hui une image unifiée de l'adatomé alcalin sur une surface métallique en serait réduit à faire une description très prudente qui pourrait ressembler à ce qui suit: après adsorption d'un élément alcalin sur une surface métallique, les états électroniques s de valence d'un élément alcalin se déplacent fortement vers le substrat; le cœur de l'élément alcalin - chargé positivement - repose alors sur un "coussin" électronique - négatif - qui se crée à la surface du substrat [1, 2]. Mais si LANG et WILLIAMS estiment que l'on a une liaison alcalin-substrat métallique à fort caractère ionique [1], ISHIDA pense que l'orbitale s de l'élément alcalin est fortement polarisée mais non dépeuplée et que la liaison alcalin-substrat est essentiellement covalente [2] (Il faut ajouter que les tenants de l'adsorption ionique disent qu'à l'approche d'une surface métallique, la bande s d'un élément alcalin glisse vers les hautes énergies, au-dessus du niveau de Fermi, mais qu'en même temps elle s'élargit: de ce fait la bande s n'est jamais totalement dépeuplée [1, 3] ce que confirment les mesures faites récemment par désexcitation d'hélium métastable [4]).

La même querelle se retrouve chez les expérimentateurs, en particulier lorsqu'ils considèrent les déplacements des niveaux de cœur des atomes de surface induits par l'adsorption d'éléments alcalins. Les très faibles déplacements observés (tantôt vers les hautes énergies de liaison, tantôt vers les basses) sont pour les uns la preuve qu'il n'y a pas de transfert de charge et que, donc la liaison alcalin-métal est covalente [5], et pour d'autres, la preuve du contraire [6].

L'image peu enthousiasmante donnée tout au début de cette introduction a au moins une conséquence claire: l'adatomé alcalin isolé forme avec le substrat un fort dipôle. De fait, le gros désaccord évoqué n'est pas sur les densités d'états électroniques mais sur les contours des orbitales et la représentation des effets électroniques n'est pas en cause. Ainsi l'abaissement de potentiel de sortie calculé pour le sodium "ionique" sur un jellium par LANG [7] est très proche de celui déterminé par ISHIDA pour le sodium "covalent" sur le même substrat [2]. Or c'est cela qui est déterminant lors de la mise en ordre d'une couche bidimensionnelle d'alcalin déposée sur un substrat, du moins tant que la répulsion dipôle-dipôle est considérée comme le moteur de cette mise en ordre.

Or, au moment où ce travail de thèse a été commencé, tous les auteurs, à l'exception d'ARUGA et coll.[8], retenaient cette idée. De plus, seul deux diagrammes de phases (température, recouvrement) avaient été publiés: Na/Ru(0001) [9] et Cs/Rh(100) [10] (Depuis il n'y en a que quatre de plus: K/Pt(111) [11], K/Ni(111) [12, 13], Cs/Ni(111) [13] et Cs/W(100) [14]). Notre projet était de comparer de tels diagrammes au travers de la série des alcalins et d'analyser les tendances.

Nous avons choisi de travailler avec les extrêmes, le césium et le lithium (un complément d'information était apporté par une recherche faite à l'Université de Liverpool, sur le système K/Ni(111)). Le substrat retenu, Ni(111), est la surface d'un métal de transition non-réfractaire pour diminuer la part de la corrugation du potentiel de surface [15]. Il était clair que, dans ces conditions :

a - les adatoms de césium à faible recouvrement pouvaient être des modèles d'interaction dipôle-dipôle (le moment dipolaire croît dans le sens Li→Cs et, de plus, la taille croissante de l'alcalin diminue l'effet d'écran dû au substrat); mais que pouvait-il se passer aux forts recouvrements ?

b - l'arrangement du dépôt de lithium devait ressentir une influence plus forte de la corrugation, mais quel impact cela pouvait-il avoir sur la formation des phases ?

En somme, les questions posées étaient celles de l'existence et la limite de la répulsion dipôle-dipôle comme facteur dominant de la mise en ordre des dépôts bidimensionnels de métaux alcalins.

REFERENCES

- [1] N.D. LANG et A. R. WILLIAMS,
Phys. Rev. B18 (1978) 616.

- [2] H. ISHIDA,
Phys. Rev. B 40 (1989) 1341.

- [3] R.W. GURNEY,
Phys. Rev. 47 (1935) 479.

- [4] B. WORATSCHEK, W. SESSELMANN, J. KÜPPERS, G. ERTL, et
H. HABERLAND,
Phys. Rev. Lett. 55 (1985) 123.

- [5] D.M. RIFFE, G.K. WERTHEIM et P.H. CITRIN,
Phys. Rev. Lett. 64 (1990) 571.

- [6] G.P. DERBY et D.A. KING,
Faraday Discuss. Chem. Soc. 89 (1990) 259.

- [7] N.D. LANG,
Phys. Rev. B4 (1971) 4234.

- [8] T. ARUGA, H. TOCHIHARA et Y. MURATA,
Surface Sci. 175 (1986) L725.

- [9] D.L. DOERING et S. SEMANCIK,
Surface Sci. 129 (1983) 177.

- [10] G. BESOLD, TH. SCHAFFROTH, K. HEINZ, G. SCHMIDT et K. MÜLLER,
Surface Sci. 189/190 (1987) 252.

- [11] G. PIRUG et H.P. BONZEL,
Surface Sci. 194 (1988) 159.

- [12] S. CHANDAVARKAR et R.D. DIEHL,
Phys. Rev. B 38 (1988) 12112.

- [13] S. CHANDAVARKAR , R.D. DIEHL, A. FAKÉ et J. JUPILLE,
Surface Sci. 211/212 (1989) 432.
- [14] TH. MÜLLER, G. SCHMIDT, L. HAMMER et K. MÜLLER,
à paraître.
- [15] E. BAUER,
in: D.A. KING et D.P. WOODRUFF, (eds.), The Chemical Physics of Solid
Surfaces and Heterogeneous Catalysis, Vol.3: Chemisorption Systems, (Elsevier,
Amsterdam, 1984) 1.

CHAPITRE II

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

P L A N

II.1 - DIFFRACTION DES ELECTRONS LENTS	09
II.1.1 - Diffracteur d'électrons lents	09
II.1.2 - Principe physique	10
II.1.3 - Aspects géométriques	12
II.1.4 - Diffractions multiples	16
II.1.5 - Structures incommensurables	18
II.1.6 - Structures incommensurables avec diffractions multiples	18
II.1.7 - Domaines	20
II.2 - SPECROSCOPIE DES ELECTRONS AUGER	22
II.2.1 - Principe physique	22
II.2.2 - Analyse des électrons Auger	24
II.2.3 - Aspect quantitatif de la spectrométrie Auger	27
II.3 - MONTAGE EXPERIMENTAL	29
II.3.1 - Présentation générale de l'appareil	29
II.3.2 - Nécessité du vide	31
II.3.3 - Préparation des échantillons	33
II.4 - CONDUITE DES EXPERIENCES	34
II.4.1 - Préparation d'une surface propre	34
II.4.2 - Sources d'alcalins et dégazage	34
II.4.3 - Contrôle et mesure des quantités d'impuretés sur Ni(111)	34
REFERENCES	37

Pour qu'une technique d'analyse soit sensible à la surface, il faut que la profondeur de pénétration de l'excitation soit faible et/ou que la profondeur d'échappement du signal émis soit faible. C'est la raison du succès des méthodes d'analyse fondées sur l'impact et/ou l'émission d'électrons, ainsi que l'illustre la figure II. 1 [1]: le libre parcours moyen élastique λ de l'électron en fonction de l'énergie cinétique varie de quelques à quelques dizaines d'angströms pour des énergies cinétiques comprises entre 5 et 2000 eV. La sensibilité à la surface est maximum dans la gamme d'énergie 10-500 eV.

Lorsqu'un faisceau d'électrons primaires d'énergie E_p bombarde une surface métallique, celle-ci rétrodiffuse des électrons dont l'énergie E est inférieure ou égale à E_p . La figure II. 2 montre la distribution en énergie des électrons réfléchis par la surface [2]. Certains électrons sont rétrodiffusés sans perte d'énergie. Ils forment ce que l'on appelle le pic élastique. Ils correspondent à la fraction diffractée. D'autres électrons subissent des pertes caractéristiques d'énergie (diffusion inélastique) qui sont dues aux excitations collectives (plasmons, phonons), aux excitations individuelles avec des transitions intra ou inter-bandes et aux transitions Auger. Enfin, il y a des électrons qui subissent plusieurs collisions et qui de ce fait, forment un fond continu, ce sont les électrons secondaires. Les fortes valeurs du libre parcours moyen élastique λ aux faibles énergies cinétiques (seules les interactions électron-phonon jouent un rôle) vont privilégier l'émission de tels électrons. Cela explique la forte intensité de l'émission de secondaires aux faibles énergies cinétiques (les secondaires "vrais"), voir figure II. 2.

Nous allons maintenant présenter les deux méthodes expérimentales que nous avons utilisées au cours de ce travail : la diffraction d'électrons lents (DEL) et la spectroscopie d'électrons Auger (SEA). La première permet l'analyse structurale, la seconde l'analyse élémentaire.

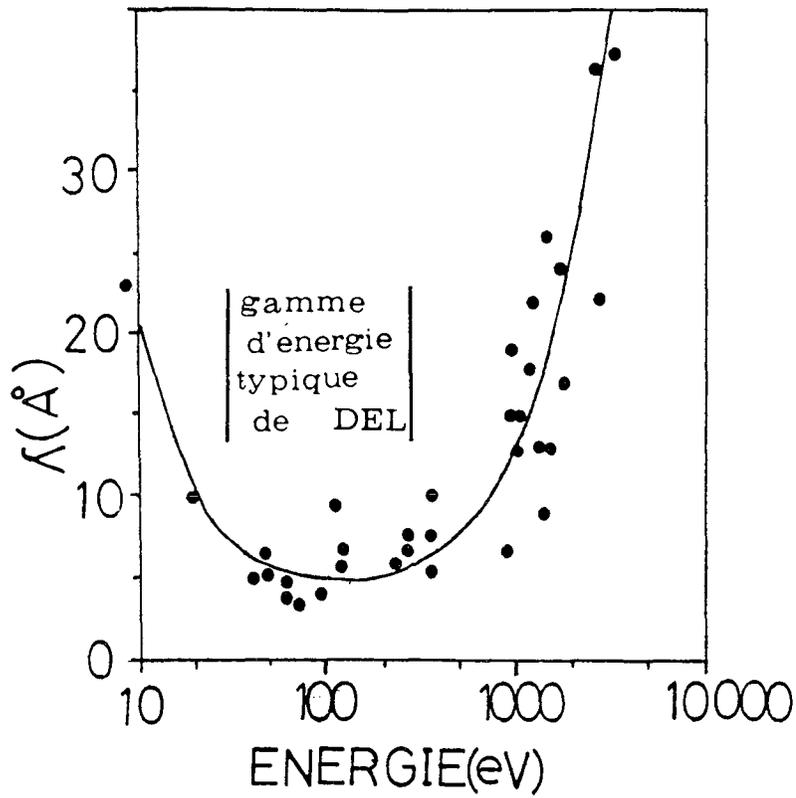


Figure II. 1 : Variation du libre parcours moyen en fonction de l'énergie cinétique des électrons [1]

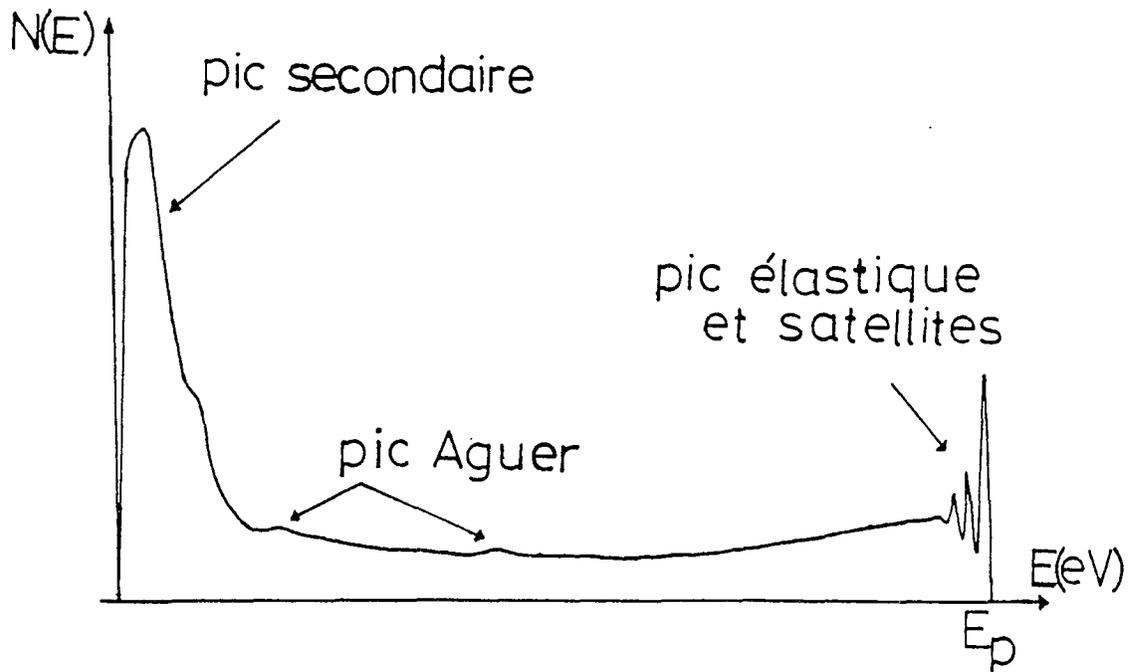


Figure II. 2 : Distribution énergétique des électrons $N(E)$ en fonction de l'énergie cinétique [2]

II. 1 - DIFFRACTION DES ELECTRONS LENTS (DEL)

La diffraction des électrons lents est une des méthodes les plus utilisées pour déterminer la structure atomique des surfaces solides et des espèces gazeuses adsorbées [3-6]. La raison en est que l'interaction d'un électron dont l'énergie ne dépasse pas quelques centaines d'électrons-volts avec les atomes d'un solide est limitée aux premiers plans superficiels à cause des collisions inélastiques (absorption).

L'étude de la géométrie des figures de diffraction, obtenue par DEL, permet de connaître la périodicité et la maille élémentaire de la surface, alors que l'analyse des intensités de faisceaux réfléchis détermine les positions atomiques dans la maille de surface ainsi que les distances entre couches successives ou entre couches de surface et substrat [7].

Notre étude sera limitée aux analyses des figures de diffraction

II. 1. 1 - Diffracteur d'électrons lents

On utilise pour la diffraction d'électrons lents un montage classique de diffraction en retour comprenant un canon à électrons, une optique à quatre grilles centrées sur l'échantillon et un écran ayant la forme d'une calotte sphérique (figure II. 3). L'échantillon et les grilles G_1 et G_4 sont reliés à la masse. Il n'y a ainsi pas de champ électrique entre G_1 et l'échantillon. La grille G_4 sert d'écran électrostatique entre l'écran collecteur et les grilles supresseuses G_2 et G_3 . Ces deux dernières sont portées à un potentiel négatif légèrement inférieur à l'énergie incidente E_p , elles ne laissent passer que les électrons rétrodiffusés élastiquement. Les électrons qui ont réussi à franchir les grilles sont visualisés sur un écran fluorescent porté à un potentiel de 5 à 7 kV.

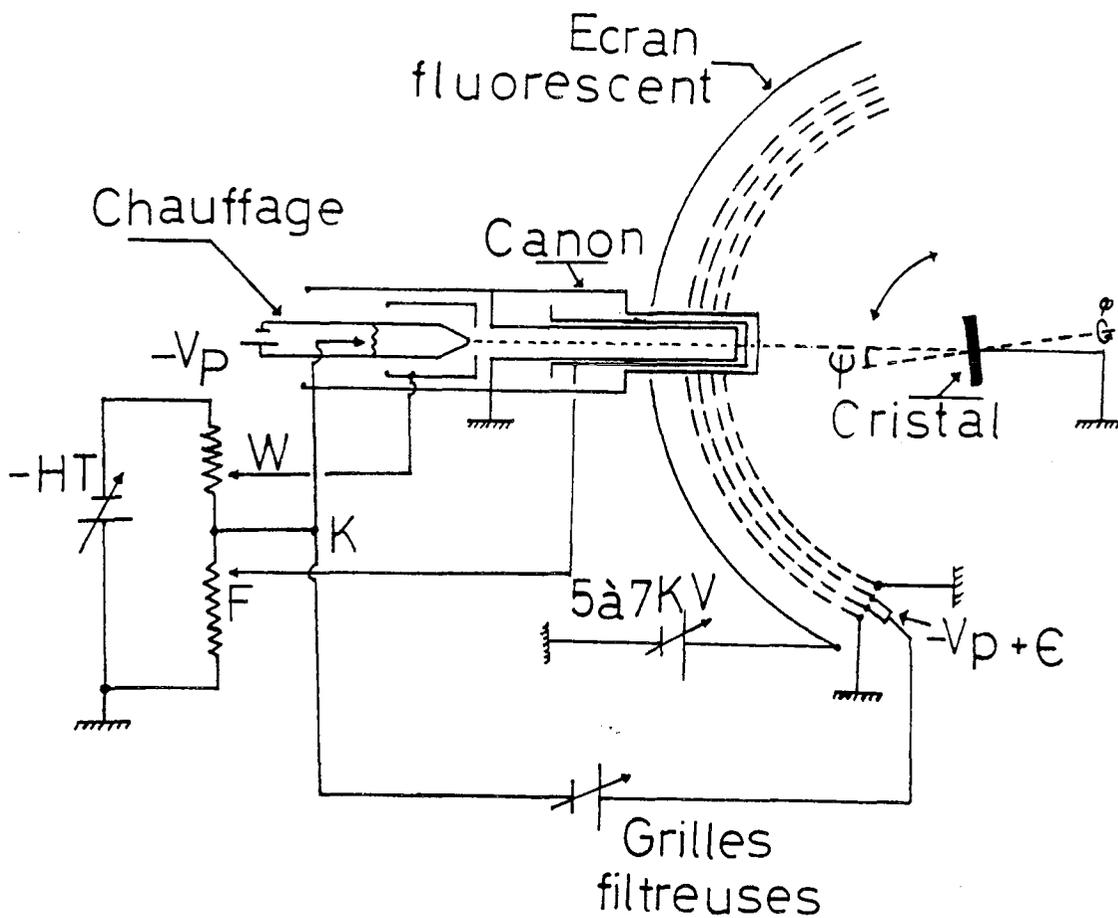


Figure II. 3 : Schéma du principe du diffracteur d'électrons lents

II. 1. 2 - Principe physique

La technique consiste à irradier la surface de l'échantillon par un faisceau d'électrons monocinétiques de faible énergie (< 500 eV). Seuls les électrons diffractés quasi-élastiquement et qui possèdent une énergie voisine de l'énergie des électrons incidents participent à la formation du diagramme de diffraction. La longueur d'onde associée aux électrons incidents est donnée par la formule de DE BROGLIE :

$$\lambda = \frac{h}{p}$$

soit en unités pratiques :

$$\lambda(\text{\AA}) = \sqrt{\frac{150,4}{E(\text{eV})}} \quad (1)$$

où E est l'énergie du faisceau d'électrons

Il faut que la longueur d'onde du faisceau d'électrons, utilisé en DEL soit du même ordre de grandeur que les distances interatomiques (typiquement $\lambda = 1\text{\AA}$ à 150 eV)

Soit \vec{K} le vecteur d'onde de l'onde incidente et \vec{K}' celui de l'onde diffusée dans une direction donnée. La conservation de l'énergie des électrons diffusés élastiquement se traduit par :

$$\begin{aligned} E(\vec{K}) &= E(\vec{K}'), \\ \text{ou} \\ K_{//}^2 + K_{\perp}^2 &= K'_{//}{}^2 + K'_{\perp}{}^2 \end{aligned} \quad (2)$$

Le moment ne se conserve que dans la direction parallèle à la surface, car le réseau de diffraction n'est pas périodique dans la direction perpendiculaire au plan de la surface. Il en découle la relation :

$$\vec{K}_{//} = \vec{K}'_{//} + \vec{g} \quad (3)$$

où \vec{g} est un vecteur du réseau réciproque et $K_{//}$ la composante parallèle à la surface du vecteur \vec{K} .

La relation valable dans le vide s'écrit :

$$K_{\perp}^2 = \left| \vec{K} \right|^2 - \left(\vec{K}_{//} + \vec{g} \right)^2 = \left| \vec{K} \right|^2 - K'_{//}{}^2 \quad (4)$$

$K'_{//}$ et K'_{\perp} déterminent complètement la direction du faisceau \vec{g} dans le vide

Si le vecteur incident est perpendiculaire à la surface, on a :

$$\begin{aligned} \vec{K}_{//} &= \vec{0} \\ \vec{K}'_{//} &= \vec{g} \end{aligned}$$

et la relation (4) s'écrit :

$$K_{\perp}^2 = \left| \vec{K} \right|^2 - \left| \vec{g} \right|^2 \quad (5)$$

On désigne généralement le vecteur \vec{g} par ses deux indices de Miller (h,k) .

II. 1. 3 - Aspects géométriques

Le réseau réciproque (le diagramme de diffraction) d'une structure à deux dimensions est un réseau de points à deux dimensions, périodique et parallèle à la surface, ces points sont reliés par les vecteurs de translation :

$$\vec{T}^* = h \vec{a}^* + k \vec{b}^*$$

où h et k sont des nombres entiers, et \vec{a}^* et \vec{b}^* définissent les vecteurs de base du réseau réciproque.

Les vecteurs de translation dans le réseau direct peuvent être définis sous la forme :

$$\vec{T} = n \vec{a} + m \vec{b}$$

où n et m sont des nombres entiers, et \vec{a} et \vec{b} les vecteurs de base du réseau direct.

D'après les définitions du réseau réciproque, les vecteurs de base (a,b) et (a*,b*) sont liés par les relations suivantes (figure II.4) :

$$\vec{a}^* = \frac{\vec{b} \wedge \vec{N}}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \wedge \vec{N})}$$

$$\vec{b}^* = \frac{\vec{N} \wedge \vec{a}}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \wedge \vec{N})}$$

où \vec{N} est un vecteur unitaire normal à la surface

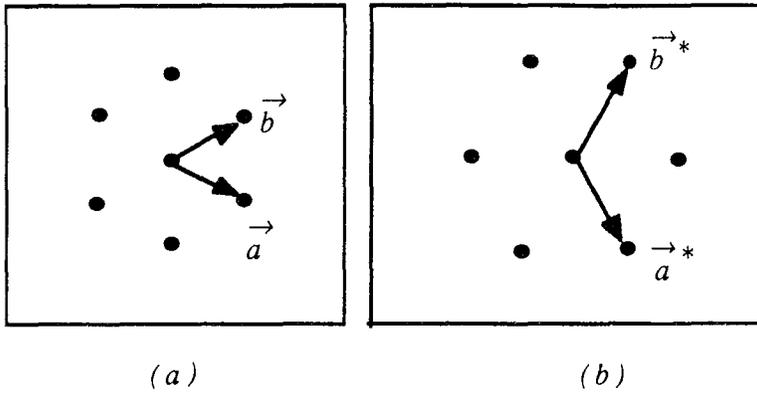


Figure II. 4 - (a) vecteurs de base du réseau réel (a,b)
(b) vecteurs de base du réseau réciproque (a*,b*)

La relation entre les vecteurs de base du réseau direct du substrat (a,b) et ceux de l'adsorbat (a',b') peut se traduire en notation matricielle par :

$$\begin{pmatrix} a' \\ b' \end{pmatrix} = G \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}$$

$$\text{où } G = \begin{pmatrix} g_{11} & g_{12} \\ g_{21} & g_{22} \end{pmatrix}$$

L'aire de la maille élémentaire du substrat est donnée par le module du produit vectoriel $|\vec{a} \wedge \vec{b}|$.

Dans le réseau réciproque, la relation entre la maille élémentaire du substrat (a*,b*) et celle de l'adsorbat (a'*,b'*) peut se traduire en notation matricielle par :

$$\begin{pmatrix} a'^* \\ b'^* \end{pmatrix} = G^* \begin{pmatrix} a^* \\ b^* \end{pmatrix}$$

$$\text{où } G^* = \begin{pmatrix} g_{11}^* & g_{12}^* \\ g_{21}^* & g_{22}^* \end{pmatrix}$$

On peut démontrer que :

$$G^* = \tilde{G}^{-1}$$

où G^* est la matrice transposée de G^{-1} .

Dans les expériences de DEL, G^* est déterminé à partir des taches de diffraction. En calculant G , on peut ainsi obtenir la structure du réseau direct associé au diagramme de DEL.

Les coefficients des deux matrices G et G^* sont donnés par les équations suivantes :

$$g_{11} = \frac{g_{22}^*}{g_{11}^* g_{22}^* - g_{21}^* g_{12}^*}$$

$$g_{12} = \frac{-g_{21}^*}{g_{11}^* g_{22}^* - g_{21}^* g_{12}^*}$$

$$g_{21} = \frac{-g_{12}^*}{g_{11}^* g_{22}^* - g_{21}^* g_{12}^*}$$

$$g_{22} = \frac{g_{11}^*}{g_{11}^* g_{22}^* - g_{21}^* g_{12}^*}$$

En plus de la notation matricielle, il existe une autre notation dite de WOOD [8]. Tandis que la notation matricielle peut être appliquée à tout système, la notation de WOOD ne peut s'appliquer que lorsque l'angle entre les vecteurs de base de la maille adsorbée \vec{a}' et \vec{b}' est égale à celui entre les vecteurs de base de la maille du substrat \vec{a} , \vec{b} . On notera les structures, en notation de WOOD, de la manière suivante :

$p(n \times m) R \phi^\circ$ pour une maille primitive

$c(n \times m) R \phi^\circ$ pour une maille centrée,

où : $|\vec{a}'| = n|\vec{a}|$,

$$|\vec{b}'| = m|\vec{b}|.$$

La maille de l'adsorbat est tournée d'un angle ϕ° par rapport à la maille du substrat.

Le réseau réciproque d'un système bidimensionnel est formé de droites parallèles d'intensité uniforme, perpendiculaires au plan du réseau direct et passant par les noeuds du réseau réciproque tridimensionnel correspondant. Le fait qu'en diffraction d'électrons lents il n'y a pas que la première couche qui intervienne conduit à considérer un réseau réciproque un peu plus complexe où l'intensité est modulée le long des droites parallèles. Si le vecteur unitaire \vec{s} caractérise la direction du faisceau incident et \vec{s}' la direction du faisceau diffracté, il y aura interférence constructive si les équations de LAUE sont satisfaites :

$$\vec{a}^* \cdot (\vec{s}' - \vec{s}) = h\lambda$$

$$\vec{b}^* \cdot (\vec{s}' - \vec{s}) = k\lambda$$

On vérifie que :

$$\vec{s}' - \vec{s} = \lambda(h\vec{a}^* + k\vec{b}^*)$$

Pour trouver les conditions de diffraction, on peut recourir à la construction d'EWALD (figure II.5) qui consiste en une sphère de rayon $\frac{1}{\lambda}$, interceptant ces droites parallèles. Le nombre et l'intensité des taches observées en plus de la tache spéculaire (0,0) dépendent de l'énergie des électrons incidents. Ainsi, si l'on augmente l'énergie des électrons incidents, il y aura une augmentation du rayon de la sphère d'EWALD $\frac{1}{\lambda}$, c'est-à-dire qu'on observera une augmentation du nombre de taches de diffraction (ou un déplacement de celles-ci vers la tache spéculaire (0, 0)).

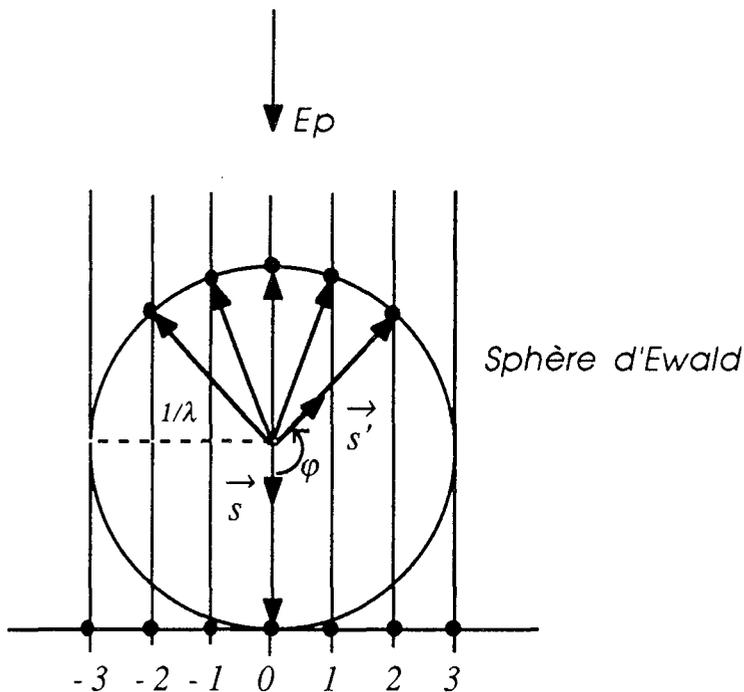


Figure II. 5 : Interprétation géométrique de la diffraction des électrons lents (construction d'EWALD).

II. 1. 4 - Diffraction multiple [9]

Les rayons diffractés peuvent être diffusés à leur tour et créer de nouvelles taches sur le diagramme de diffraction. Si \vec{s}_o représente le vecteur incident et \vec{s}_{hk} le vecteur diffracté, ce dernier peut devenir un vecteur incident. Tout se passe comme si l'extrémité de celui-ci devenait une origine de l'espace réciproque. Il y aura diffraction si les conditions de phase sont satisfaites :

$$\vec{s}_o - \vec{s}_{hk} = \lambda(h\vec{a}_1 + k\vec{a}_2) \quad (1)$$

où h et k sont des entiers.

Si \vec{s}_{hk} devient un vecteur incident sur un plan identique au premier plan, c'est-à-dire ayant la même structure de réseau, un nouveau vecteur diffracté correspondant \vec{s}_{mn} est donné par l'équation suivante :

$$\vec{s}_{hk} - \vec{s}_{mn} = \lambda(m\vec{a}_1 + n\vec{a}_2) \quad (2)$$

où m et n sont des entiers.

En substituant (1) dans (2) on obtient :

$$\vec{s}_o - \vec{s}_{mn} = \lambda \left[(h + m)\vec{a}_1 + (k + n)\vec{a}_2 \right] \quad (3)$$

où (h + m) et (k + n) sont des entiers.

Le vecteur \vec{s}_{mn} doit avoir la même direction de diffraction que celle du vecteur \vec{s}_{hk} . Il est évident que la diffraction par des plans successifs de même structure de réseau n'introduit pas de nouvelles taches de diffraction, mais seulement les intensités qui s'ajoutent. Chaque vecteur diffracté \vec{s}_{mn} est dû à la contribution de tous les vecteurs incidents \vec{s}_{hk} .

Considérons N vecteurs incidents \vec{s}_i sur un plan, le vecteur diffracté \vec{s} par ce plan est donné par la somme :

$$\vec{s} = m_{i1}\vec{s}_1 + m_{i2}\vec{s}_2 + \dots + m_{ij}\vec{s}_j + \dots + m_{iN}\vec{s}_N \quad (4)$$

Les éléments m_{ij} décrivent les changements de phase et d'amplitude des faisceaux diffractés, donc on doit les traiter comme des nombres complexes où la partie réelle contient l'amplitude et la partie imaginaire la phase, si l'on représente l'ensemble de faisceaux incidents par le vecteur \vec{s} et l'ensemble de faisceaux diffractés par le vecteur \vec{s}' , ces deux vecteurs seront liés par la matrice complexe M telle que :

$$\vec{s}' = M \vec{s} \quad (5)$$

Une description complète de diffraction par un plan peut être donnée par deux matrices complexes ($N \times N$), l'une décrit l'ensemble de vecteurs diffractés par réflexion et l'autre les vecteurs diffractés par transmission.

Considérons maintenant un adsorbé dont la structure est différente de celle du substrat, le vecteur diffracté par la structure adsorbée sera donné par l'équation suivante :

$$\vec{s}_o - \vec{s}_{hk} = \lambda(h \vec{b}_1^* + k \vec{b}_2^*) \quad (6)$$

La diffusion de \vec{s}_{hk} par un plan du substrat donnera l'ensemble de vecteurs \vec{s}_{mn} :

$$\vec{s}_{hk} - \vec{s}_{mn} = \lambda(m \vec{a}_1^* + n \vec{a}_2^*) \quad (7)$$

En substituant (6) dans (7) on obtient :

$$\vec{s}_o - \vec{s}_{mn} = \lambda(m \vec{a}_1^* + n \vec{a}_2^* + h \vec{b}_1^* + k \vec{b}_2^*) \quad (8)$$

Si l'un des vecteurs résultants \vec{s}_{mn} se diffracte une nouvelle fois sur un second plan du substrat, un nouveau vecteur \vec{s}_{pq} satisfera la relation suivante :

$$\vec{s}_o - \vec{s}_{pq} = \lambda \left[(m+p) \vec{a}_1^* + (n+q) \vec{a}_2^* + h \vec{b}_1^* + k \vec{b}_2^* \right] \quad (9)$$

Il importe de retenir que si la diffraction sur la couche adsorbée donne de nouveaux vecteurs par la composition des vecteurs de réseau réciproque, elle ne crée en aucun cas de nouveaux vecteurs de réseau réciproque.

II. 1. 5 - Structures incommensurables

Lorsqu'il n'existe pas de relation entre la périodicité de l'adsorbat et celle du substrat, la structure adsorbée est dite incommensurable. la figure II. 6 montre un exemple d'une structure incommensurable où les atomes de l'adsorbat dans leur structure ordonnée ne se trouvent pas sur des sites uniques et périodiques du substrat [10]. Ceci se produit, à fort taux de recouvrement, lorsque les interactions adsorbat-adsorbat l'emportent sur les interactions adsorbat-substrat. Bien que l'orientation de la structure adsorbée soit influencée, en quelque sorte, par la structure du substrat (interactions adsorbat-substrat), le rapport des vecteurs de réseau de l'adsorbat à ceux du substrat est un nombre irrationnel.

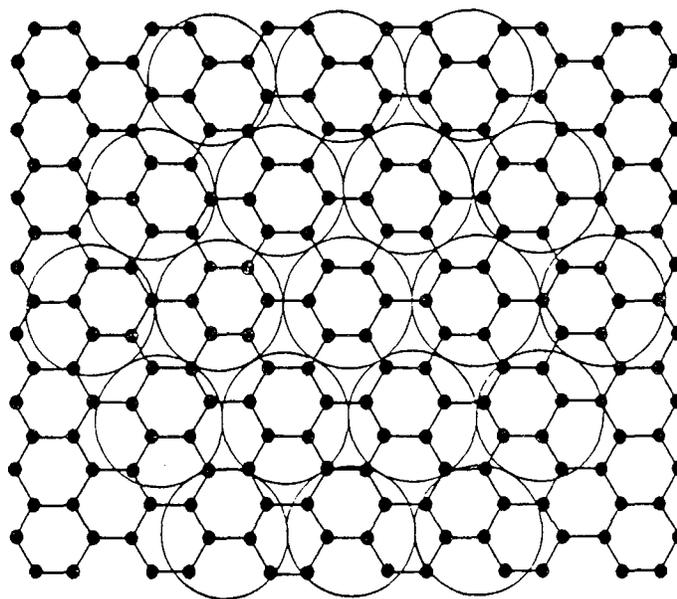


Figure II. 6 : un exemple de structure incommensurable [10]

II. 1. 6 - Structures incommensurables avec diffractions multiples

Les faisceaux diffractés par la structure adsorbée possèdent la périodicité de celle-ci :

$$\vec{g}_a = h \vec{b}_1 + k \vec{b}_2$$

Chacun de ces faisceaux incidents sur la surface du substrat donnera un nouvel ensemble de faisceaux, donc de nouvelles taches sur la figure de diffraction :

$$\vec{g}_t = \vec{g}_a + \vec{g}_s = h \vec{b}_1 + k \vec{b}_2 + m \vec{a}_1 + n \vec{a}_2$$

Les couples de vecteurs (a_1^*, a_2^*) et (b_1^*, b_2^*) ne présentent aucune relation entre eux. Si l'on considère un réseau à une dimension, le vecteur \vec{g}_t s'écrit :

$$\vec{g}_t = h \vec{b}^* + m \vec{a}^*$$

En général, la rétrodiffusion est plus forte par le substrat que par l'adsorbat, car tout le volume du substrat y participe. Si l'adsorbat est un faible diffuseur, la grande contribution à la diffusion par l'adsorbat se fait par transmission ($h = 0$), et l'ensemble de faisceaux diffractés par le substrat est prédominant :

$$\vec{g}_s = m \vec{a}^*$$

Si la longueur du vecteur de réseau de l'adsorbat est très proche de celle du vecteur de réseau du substrat, on observera sur le diagramme de DEL des satellites autour des taches dues au substrat (figure II. 7 [9]).

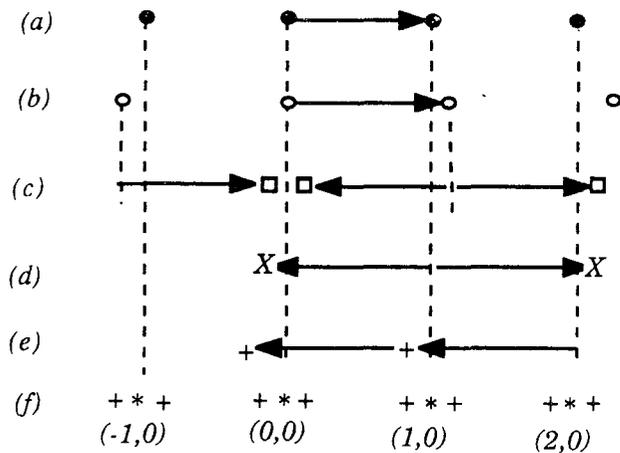


Figure II. 7 : Représentation unidimensionnelle d'une couche incommensurable de périodicité b , adsorbée sur une surface dont la périodicité est a [9]

(a) contribution du substrat (diffraction simple)

(b) contribution de l'adsorbat (diffraction simple)

(c) et (d) double diffraction par l'adsorbat et le substrat

(e) double diffraction par l'adsorbat uniquement

(f) mise en évidence de toutes ces contributions

II. 1. 7 - Domaines

La présence d'une couche adsorbée sur une surface propre peut présenter plusieurs orientations de la structure adsorbée. On appelle domaine, toute région de la surface comportant une structure et une orientation particulières. Les domaines sont dits tournés si leurs orientations peuvent se déduire les unes des autres par simple rotation (figure II. 8 [9]). Ces domaines ont des dimensions supérieures à la longueur de cohérence du faisceau électronique incident.

Il existe un autre type de domaines dits antiphases où les domaines adjacents (de dimensions inférieures à la longueur de cohérence) ne sont pas en phase les uns avec les autres (figure I. 9 [9]).

Si la composante du vecteur d'onde, parallèle à la surface est donnée par :

$$\vec{K}_{//} = h \vec{a}_1 + k \vec{a}_2$$

et le vecteur reliant deux atomes équivalents, appartenant à deux domaines voisins, est donné par :

$$\vec{I} = l_1 \vec{a}_1 + l_2 \vec{a}_2$$

La différence de phase entre deux domaines voisins s'écrit :

$$\Delta\phi = \vec{K} \cdot \vec{I} = 2\pi(hl_1 + kl_2)$$

Les deux domaines diffusent en phase si la somme $hl_1 + kl_2$ est un nombre entier, ils ne diffusent pas en phase si ce nombre est demi-entier.

Si \vec{I} est un vecteur de réseau du substrat (l_1 et l_2 sont des nombres entiers) les taches de diffraction d'ordre entier ne seront pas affectés par les domaines antiphases, alors que certaines taches, d'ordre demi-entier, s'élargiront et se doubleront. Si \vec{I} n'est pas un vecteur de réseau du substrat (l_1 et l_2 ne sont pas entier), certaines taches d'ordre entier peuvent être affectées.

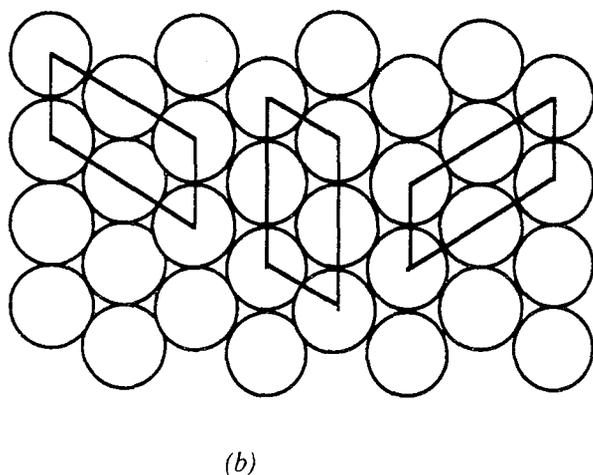
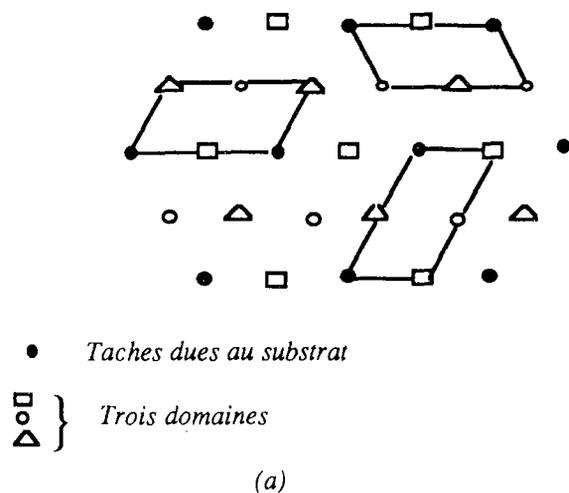


Figure II. 8 : Exemple de domaines

(a) réseau réciproque

(b) réseau direct

La connaissance du vecteur \vec{I} permet de déterminer la forme des sites d'adsorption, ainsi la figure II. 9a présentant deux domaines antiphases, montre que si les deux adatoms sont fixés sur des sites quaternaires, les nombres l_1 et l_2 sont des entiers, et la figure II. 9b montre deux types différents de domaines antiphases qui peuvent se présenter si les adatoms se trouvent sur des sites en pont.

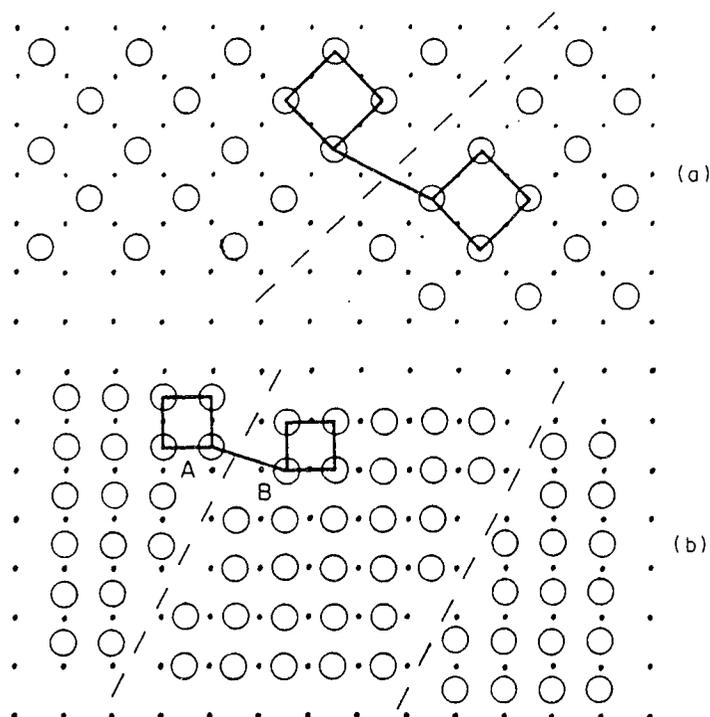


Figure II. 9 : Exemples de domaines antiphases [9]

(a) une structure $c(2 \times 2)$ où les adatoms sont placés sur des sites quaternaires

(b) une structure $p(1 \times 1)$ où les adatoms se trouvent sur des sites en pont

II. 2 - SPECTROSCOPIE DES ELECTRONS AUGER (SEA)

La spectroscopie des électrons Auger permet la détermination de la composition chimique de la surface (nature des électrons) et, éventuellement, la nature des liaisons chimiques des atomes d'après la forme et la composition en énergie des transitions qui leurs sont associées [11, 12].

II. 2. 1 - Principe physique

Lorsqu'un niveau de cœur d'un atome est ionisé, le trou sur cette couche interne 1 sera comblé par un électron d'un niveau supérieur 2. Il existe essentiellement deux processus de relaxation (figure II.10) [13] :

a) relaxation par émission de photons X d'énergie :

$$h\nu = E_1 - E_2 \quad (1)$$

Il s'agit de la fluorescence X

b) Relaxation par éjection d'un électron situé sur un niveau 3, c'est l'émission d'électrons Auger.

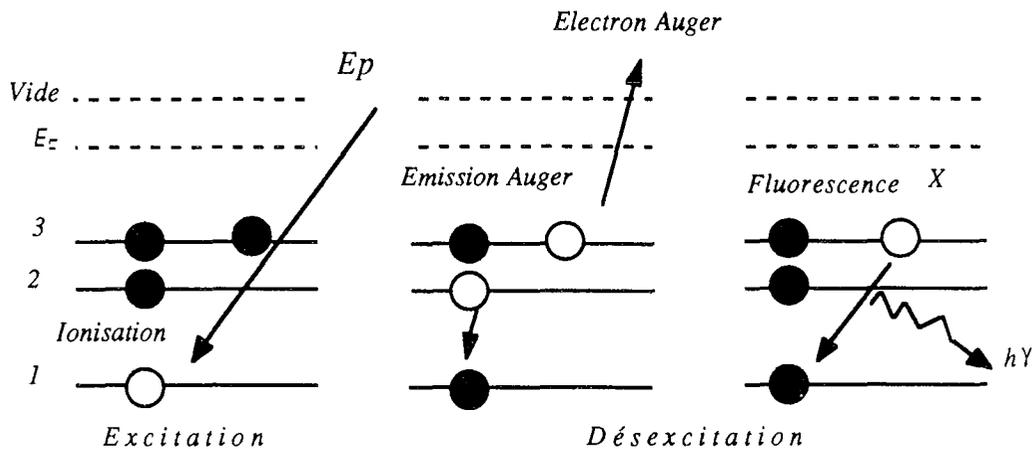


Figure II. 10 : Schéma de principe de l'émission d'un électron Auger et d'un photon X

L'énergie des électrons Auger est fonction des trois niveaux électroniques concernés par la transition: ionisation, relaxation et émission. Elle est, en première approximation, égale à :

$$E_{123} = E_A = E_1 - E_2 - E_3 \quad (2)$$

La relaxation des niveaux externes se fait principalement par émission Auger : à 99 % pour les niveaux inférieurs à 1 000 eV et à 95 % pour les niveaux inférieurs à 2 000 eV, ce qui correspond à toute l'étendue des spectres analysés.

La relation (2) permet de donner un nom à la transition (MNN par exemple), mais elle ne tient pas compte du fait que le champ coulombien produit après l'ionisation, augmente l'énergie de liaison des électrons restants, de sorte que l'énergie mesurée est inférieure à l'énergie calculée à partir de la formule (1). Une correction de cette formule a été suggérée par CHUNG et JENKINS [14], elle permet de retrouver les énergies expérimentales des transitions Auger :

$$E_{123}(Z) = E_1(Z) - \frac{1}{2} [E_2(Z+1) + E_2(Z) + E_3(Z+1) + E_3(Z)] \quad (3)$$

où Z est le numéro atomique de l'atome émetteur.

II. 2. 2 - Analyse des électrons Auger

Pour analyser les électrons Auger, nous avons utilisé le spectromètre Auger à miroir cylindrique (figure II.11). Cet analyseur est du type dispersif : le collecteur ne reçoit que les électrons dont l'énergie est dans une fenêtre étroite définie par la résolution du système. Cet analyseur associé à un canon à électrons se compose essentiellement de deux cylindres coaxiaux; le cylindre interne comporte des ouvertures d'entrée et de sortie annulaires. Seuls des électrons émis par le cristal sous un angle φ peuvent pénétrer entre les deux cylindres et suivre une trajectoire définie par le potentiel V appliqué au cylindre externe, et seuls les électrons ayant une énergie comprise dans une bande étroite d'énergie ΔE pourront atteindre le collecteur. Le courant collecté $I_c(E)$ est proportionnel à $E.N(E)$:

$$I_c(E) \propto R.E.N(E) \quad (1)$$

où R est la résolution qui ne dépend que des caractéristiques géométriques de l'analyseur et pas de l'énergie.

Les électrons Auger se présentant comme de petits pics superposés à un fond continu important sur la courbe représentative de la fonction $N(E)$. En pratique, ce qui est intéressant, c'est la dérivée $\frac{dN(E)}{dE}$ où les pics Auger sont mieux définis comme le montre la figure II.12. Pour mesurer cette dérivée, il faut superposer au potentiel V une tension de modulation alternative de pulsation w et détecter le signal de fréquence w .

En développant $I(E)$ en série de Taylor on obtient :

$$I(E + \Delta E) = I(E) + \Delta E \frac{dI(E)}{dE} + \frac{1}{2} \frac{(\Delta E)^2}{2} \frac{d^2 I(E)}{dE^2} + \dots \quad (2)$$

Si on fait $\Delta E = K \cos wt$ (tension de modulation superposée) on a alors :

$$I(E + \Delta E) = I(E) + K \cos wt \frac{dI(E)}{dE} + \frac{1}{4} K^2 \cos^2 wt \frac{d^2 I(E)}{dE^2} + \dots \quad (3)$$

Si l'amplitude K, de la tension de modulation est petite, on voit que le signal de pulsation w est proportionnel à la dérivée première du courant $\frac{dI(E)}{dt}$ (ou $\frac{dN(E)}{dE}$).

D'après les expressions (1), (2) et (3) le courant à la sortie du détecteur synchrone, varie en fonction de l'analyseur et de la pulsation w :

$$I(w,E) \propto K \left[N(E) + E \frac{dN(E)}{dE} \right]$$

Sur le spectre $N(E)$, la surface d'un pic Auger est proportionnelle au nombre d'électrons émis. Cette surface peut dépendre de l'environnement chimique, lorsque la forme du pic change; elle peut être reliée aux paramètres physiques telles que la section efficace d'ionisation ou la probabilité de transition. Pour avoir sa mesure correcte, on doit résoudre les problèmes d'extraction de fond continu.

Les spectres $E \frac{dN(E)}{dE}$ donnent des pics Auger plus visibles (figure II. 12) mais peu sensibles aux modifications d'état chimique des éléments. Ils sont caractérisés par leur hauteur pic à pic entre les deux extréma.

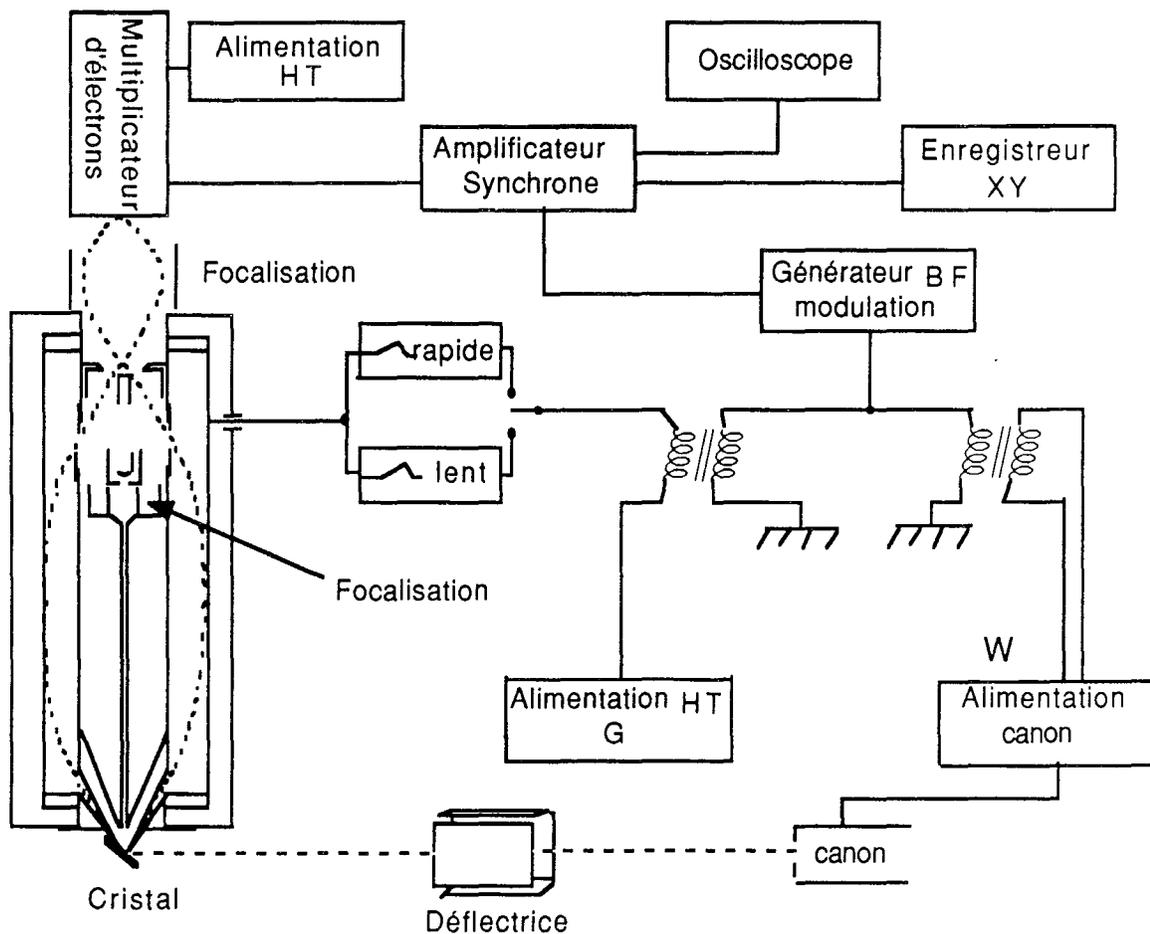


Figure II. 11 : Schéma électrique d'un spectromètre Auger à miroir cylindrique

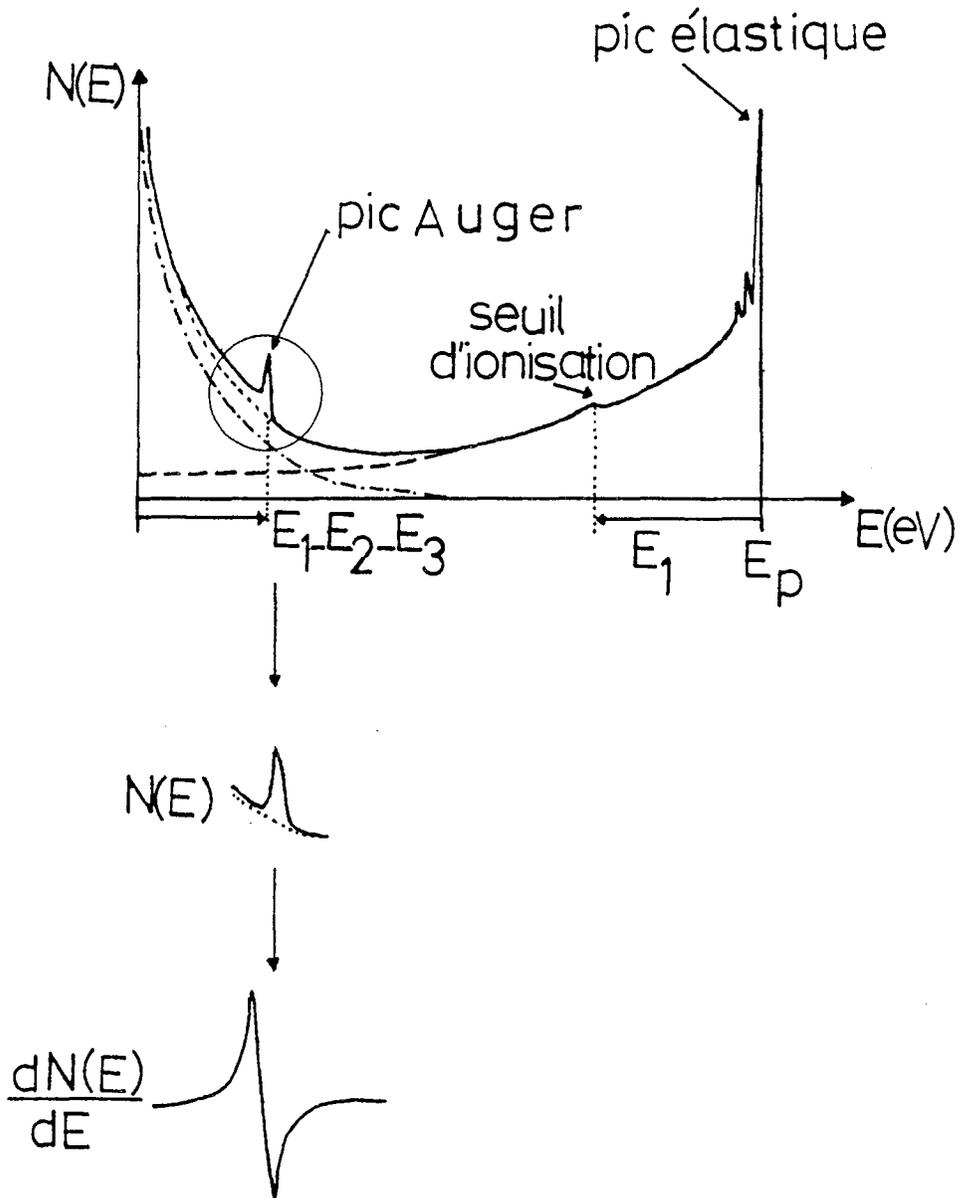


Figure II. 12 : Comparaison entre la fonction de distribution $N(E)$ et la fonction

dérivée $\frac{dN(E)}{dE}$ en fonction de l'énergie E .

II. 2. 3 - Aspect quantitatif de la spectrométrie Auger

L'émission d'électrons Auger se manifeste par des maximums dans les spectres d'émission secondaire, l'énergie de ces électrons est caractéristique de l'élément émetteur [15]. Pour étalonner la spectroscopie des électrons Auger, il faut pouvoir convertir la mesure du signal Auger en densité atomique propre à l'élément émetteur. En utilisant un traceur radioactif, S^{35} , Perdereau [16] a obtenu une relation linéaire entre l'intensité de l'émission Auger du soufre et sa concentration superficielle, adsorbé sur un échantillon de nickel. Un étalonnage absolu consiste à exprimer le courant Auger I_s en fonction des différents facteurs qui interviennent dans le processus d'émission et tenir compte de la géométrie de l'analyseur. Plusieurs auteurs [17-19] ont proposé des formalismes intéressants pour l'étude quantitative.

Plus simplement, nous voulons ici repérer le domaine du dépôt en monocouche et, éventuellement le début de la formation de la deuxième couche. Nous allons étudier une méthode d'étalonnage reposant sur la position des cassures des courbes $I_s = f(I_a)$. Considérons un substrat sur lequel on réalise un dépôt d'une fraction d'une monocouche θ et d'épaisseur δ (exemple Cs/Ni(111)) (figure II. 13).

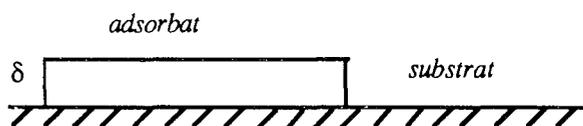


Figure II. 13 : Représentation schématique du dépôt d'un adsorbat sur un substrat

Le taux de recouvrement θ (en monocouche) est défini comme étant le rapport du nombre d'atomes de la couche adsorbée au nombre d'atomes de surface du substrat par centimètre carré.

La perte d'intensité du signal Auger s'exprime selon une loi d'atténuation exponentielle en fonction de la distance parcourue δ :

$$\frac{I_s}{I_s^0} = \exp\left(\frac{-\delta}{\lambda_m \cos \varphi}\right) \quad (1)$$

I_s^0 : L'intensité du signal Auger de la surface propre

I_s : l'intensité du signal Auger de la surface avec dépôt

($\cos \varphi$) tient compte de la géométrie de l'analyseur

λ_m est la profondeur d'échappement (exprimé en monocouches) qui peut être calculée par la relation de SEAH et DENCH [20] :

$$\lambda_m = \frac{538}{E^2} + 0,41(a^3 E)^{1/2} \quad (2)$$

a : épaisseur de la monocouche

E : énergie cinétique de l'électron Auger en eV

Le signal Auger du substrat s'écrit, en valeur relative :

$$\frac{I}{I_s} = 1 - \theta + \theta \exp\left(\frac{-\delta}{\lambda_m \cos \varphi}\right) \quad (3)$$

Le signal Auger mesuré pour l'adsorbat peut s'écrire, en valeur relative :

$$\frac{I_{a(m.c.)}}{I_s} = \theta \quad (4)$$

$I_{a(m.c.)}$: l'intensité du signal mesuré pour une monocouche d'adsorbat.

Le taux de recouvrement recherché, θ , s'obtient par mesure relative : on calcule le rapport des courants Auger mesurés $\frac{I_a}{I_s}$ (ou $\frac{\text{hauteur du pic de l'adsorbat}}{\text{hauteur du pic du substrat}}$) que l'on compare à $\frac{I_a^{(m.c.)}}{I_s^0}$, on peut donc écrire, en utilisant les relations (3) et (4) :

$$\frac{I_a}{I_s^0} = \frac{I_{a(m.c.)}}{I_s^0} \times \frac{\theta}{1 - \theta \left[1 - \exp\left(\frac{-\delta}{\lambda}\right) \right]} \quad (5)$$

Le rapport $\frac{I_a^{(m.c.)}}{I_s^0}$ est invariant avec le réglage de l'appareillage au jour le jour.

la relation en θ s'écrit :

$$\theta = \frac{I_a / I_s}{\frac{I_{a(m.c.)}}{I_s^0} + \frac{I_a}{I_s} \left[1 - \exp\left(\frac{-\delta}{\lambda_m \cos \varphi}\right) \right]} \quad (6)$$

On peut écrire la relation (3) sous la forme :

$$I_s = \alpha + \beta \theta \quad (7)$$

où α et β sont des constantes.

La relation (4) peut également s'écrire :

$$I_a = \gamma \theta \quad (8)$$

où γ est également une constante.

On peut donc écrire I_s en fonction de I_a en utilisant les relations (7) et (8) :

$$I_s = A \cdot I_a + B$$

C'est l'équation d'une droite (figure II. 14)

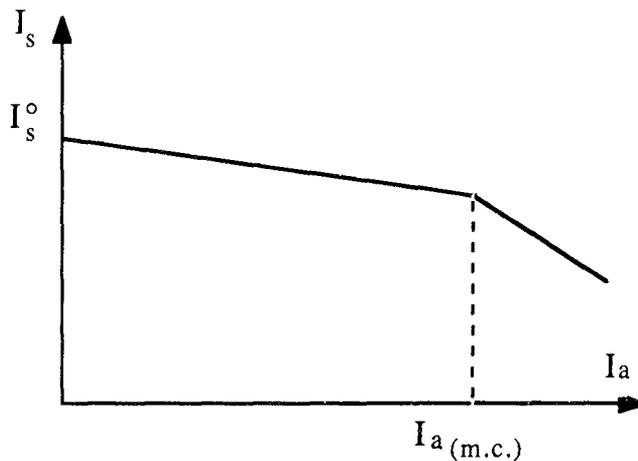


Figure II. 14 : Etalonnage de la monocouche par changement de pente de la courbe $I_s = f(I_a)$

Jusqu'à la cassure, on a donc un dépôt en monocouche. Au delà, il y a formation de la deuxième couche. Rien n'indique bien sûr si cette deuxième phase s'accompagne ou non de la fin du remplissage de la première couche.

D'une manière pratique, on expose de manière continue, l'échantillon à la source d'adsorbat en enregistrant simultanément une série de pics relatifs à l'adsorbat et au substrat qui sortent alternativement grâce à un pilotage par ordinateur. Celui-ci enregistre, en outre, les hauteurs de pics (de l'adsorbat et du substrat), dont les tracés de l'un en fonction de l'autre produisent la courbe ci-dessus.

II. 3 - MONTAGE EXPERIMENTAL

II. 3. 1 - Présentation générale de l'appareil (figure II. 15)

Le dispositif expérimental est constitué d'une enceinte cylindrique à ultravide en acier inoxydable et amagnétique, d'un système de pompage, qui sera détaillé

dans le paragraphe II. 3. 2., et d'un système d'introduction des gaz (Ar, O₂, CO, ...), constitué de deux vannes à débit réglable reliant chacune l'enceinte à un réservoir, et permettant d'introduire des gaz dans l'enceinte à des pressions allant jusqu'à 10⁻⁵ torr (6 x 10⁻⁵ torr pour l'argon).

L'échantillon est fixé sur un manipulateur possédant un système de translation-rotation ; la translation se fait suivant trois directions orthogonales (x, y, z) et la rotation autour de l'axe central de l'enceinte, qui est vertical.

Sur le pourtour de l'enceinte, il y a :

- un diffracteur d'électrons lents (DEL)
- un spectromètre Auger à miroir cylindrique (AMC)
- un canon à ions Ar⁺
- un hublot

Dans la partie supérieure de l'enceinte se trouvent deux sources d'alcalins (Cs et Li). Le chauffage de l'échantillon est accompli par bombardement électronique à l'aide d'un filament situé derrière l'échantillon. La température est contrôlée par un thermocouple chromel-alumel directement soudé par points sur la tranche de l'échantillon. L'échantillon peut être refroidi à 100 K par une circulation d'azote liquide dans un réservoir relié par une tresse au porte-échantillon. Pendant les observations en diffraction d'électrons lents, il est bien sûr impossible de faire fonctionner le filament de chauffage par bombardement électronique, même en simple rayonnement, du fait de la lumière émise. Pour porter l'échantillon à des températures au dessus de 100 K, on a eu recours à un chauffage de l'azote froid au moyen d'un four extérieur à l'enceinte à vide. On a pu ainsi travailler à des températures stationnaires comprises entre 100 K et 450 K. Le spectromètre Auger est piloté par un micro-ordinateur qui permet de préselectionner plusieurs plages de balayage. On peut en particulier préselectionner différents pics relatifs à l'alcalin et au substrat et les pics d'impureté (C, O,...). Il suffit alors de quelques dizaines de secondes pour faire l'ensemble des balayages d'où on déduit, par exemple, les recouvrements en alcalin et en impuretés.

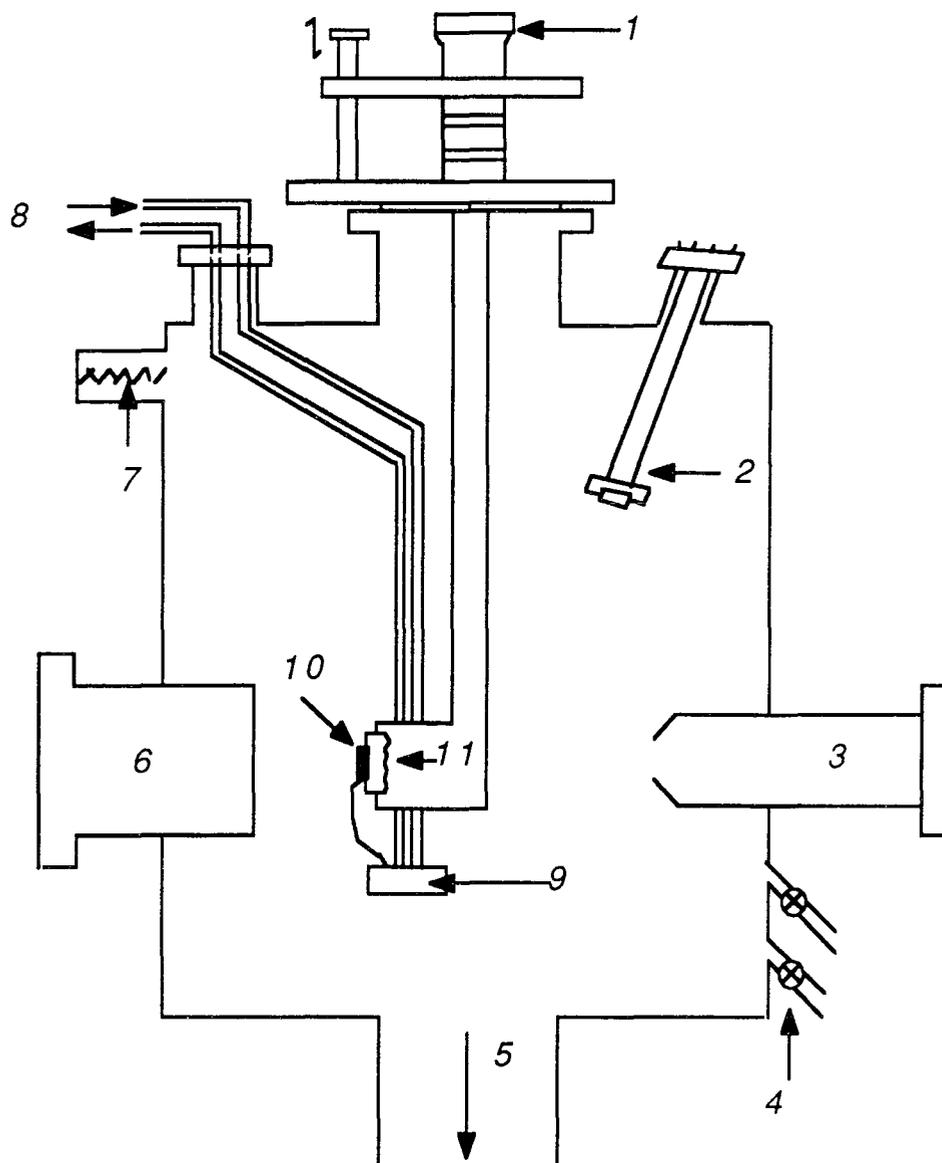


Figure II. 15 : Schéma du dispositif expérimental :

- | | |
|-----------------------------------|---|
| 1 - Manipulateur | 7 - Jauge à ionisation |
| 2 - Sources d'alcalins | 8 - Circulation d'azote liquide |
| 3 - Analyseur Auger | 9 - Bloc de refroidissement |
| 4 - Vanne électromagnétique | 10 - Echantillon |
| 5 - Vers groupe de pompe | 11 - Chauffage par bombardement électronique. |
| 6 - Diffracteur d'électrons lents | |

II. 3. 2 - Nécessité de l'ultra-vide

Le nombre N de molécules heurtant 1 cm^2 par seconde est estimé par la relation suivante [21] :

$$N = 3,5 \times 10^{22} P (MT)^{-1/2} [\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}]$$

T : température (en Kelvin)

P : pression (en torr)

M : masse molaire du gaz (en gramme)

Pour un gaz tel que l'oxygène ($M = 32$) à la température ambiante ($T \sim 300 \text{ K}$), la relation précédente devient :

$$N(\text{atomes/cm}^2) = 7,14 \times 10^{20} \times P$$

Pour une surface d'un échantillon Ni(111) ($1,86 \times 10^{15}$ atomes. cm^{-2}), si $P = 10^{-6}$ Torr, la surface serait recouverte d'une monocouche d'oxygène toutes les 2,5 secondes. Mais, si $P = 10^{-10}$ Torr, la surface se recouvrirait environ toutes les 7 heures. On comprend pourquoi il est indispensable de travailler dans le domaine de l'ultra-vide (10^{-10} - 10^{-11} torr).

Le système de pompage est constitué, en série (figure II. 16) :

- d'une pompe à palette réalisant un vide primaire (10^{-3} Torr)
- deux pompes à diffusion d'huile (10^{-7} Torr)
- un piège cryogénique empêchant la remontée dans l'enceinte des hydrocarbures, de la vapeur d'eau et d'autres molécules telles que : CO et CO₂.

Pour obtenir l'ultra-vide, il convient d'étuver l'ensemble enceinte-piège ($200 - 250^\circ \text{ C}$) pendant une quinzaine d'heures. La pression résiduelle est mesurée à l'aide d'une jauge à ionisation. Dans le cas présent, elle était inférieure à 5×10^{-11} torr après étuvage.

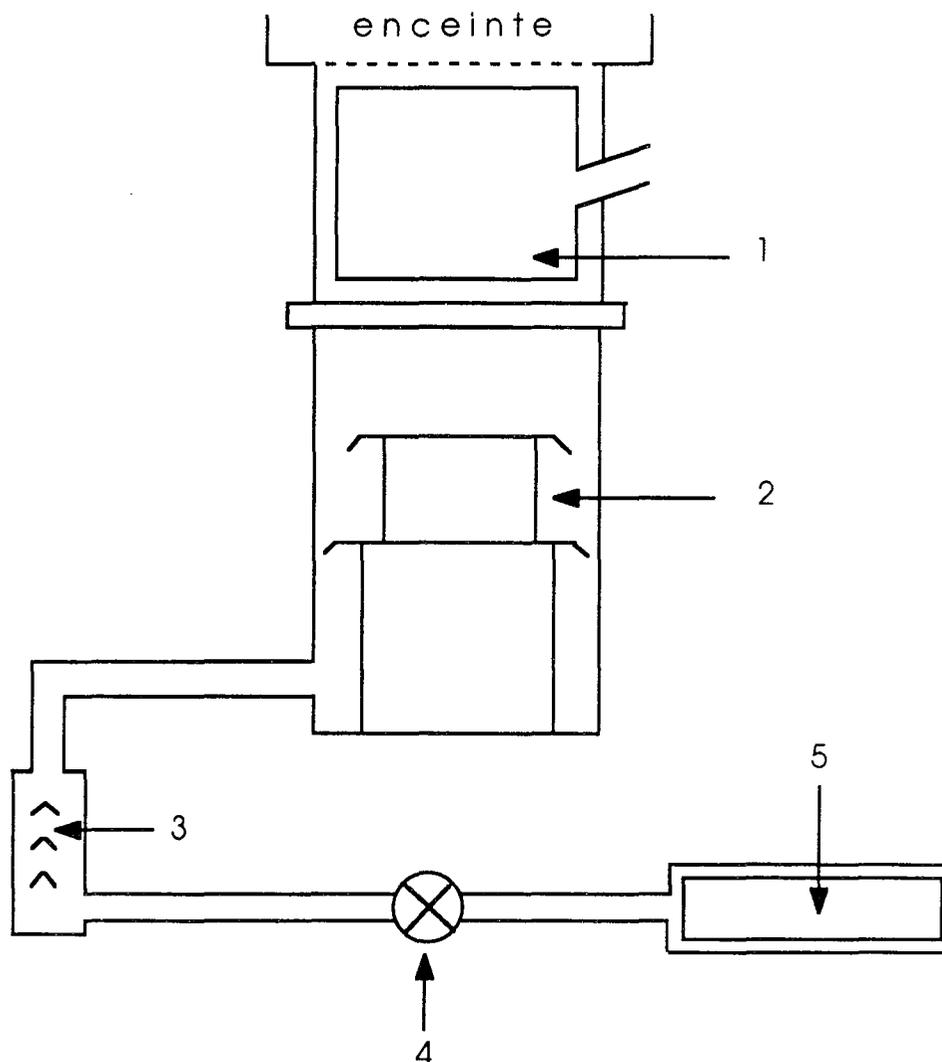


Figure II. 16 : Schéma du groupe de pompage

- 1- Piège à air liquide
- 2 - Pompe à diffusion d'huile 2000 l/sec
- 3 - Pompe à diffusion d'huile 100 l/sec
- 4 - Vanne électromagnétique
- 5 - Pompe à palettes

II. 3. 3 - Préparation des échantillons

L'échantillon étudié est la face (111) d'un disque monocristallin de nickel. Cette surface est d'abord polie mécaniquement pour rectifier les défauts d'orientation, et ensuite électrolytiquement dans une solution aqueuse d'acide sulfurique (4 volumes de H_2SO_4 , 3 volumes de H_2O) pour éliminer la couche écrouie par le polissage mécanique, le cristal utilisé ici, est orienté à mieux que $0,25^\circ$.

II.4 - CONDUITE DES EXPERIENCES

II.4.1 - Préparation d'une surface propre

Les impuretés que l'on trouve en grande quantité sur la surface Ni(111) sont: le soufre, le carbone et l'oxygène.

La surface propre est obtenue en la bombardant, pendant trois semaines, par période de 10 à 15 minutes, par des ions argon d'une énergie de quelques centaines d'électrons-volts et sous une pression de 6×10^{-5} torr suivis de recuits prolongés sous ultra-vide, pour restaurer la surface, vers 800°C . La propreté de la surface est contrôlée par l'examen du spectre Auger et du diagramme de DEL. Elle est considérée comme propre lorsque le spectre Auger ne présente plus que les pics dus au nickel et lorsqu'on obtient un maximum de contraste entre les taches de diffraction et le fond continu du diagramme de DEL. L'image de diffraction obtenue, représentant le réseau réciproque du réseau cristallin, est appelée (1 x 1) selon la notation de Wood [8].

II.4.2 - Sources d'alcalins et dégazage

Les atomes alcalins sont obtenus à partir de sources, fournies par la société SAES. Elles sont constituées de réservoirs remplis de chromate de l'alcalin désiré M_2CrO_4 (M_2 représente l'alcalin désiré) et d'un réducteur (84% de Zr et 16% de Al). Le chauffage de la source provoque la réduction du chromate et l'évaporation de l'alcalin.

Pour dégazer la source, on la chauffe progressivement en augmentant l'intensité du courant de l'alimentation tout en surveillant la pression résiduelle dans l'enceinte, qui ne doit pas dépasser 10^{-8} torr. On arrive au point d'évaporation de la source au bout d'une semaine (3 A pour le Cs et 5,7 A pour le Li). On contrôle par Auger qu'on dépose de l'élément alcalin propre.

II.4.3 - Contrôle et mesure des quantités d'impuretés sur Ni(111)

Il faut contrôler les impuretés qui s'adsorbent sur la surface Ni(111) après dépôt d'alcalin, afin d'obtenir des structures reproductibles et caractéristiques. Les impuretés principales qui peuvent provenir, soit des gaz résiduels, soit des sources sont : l'oxygène et le carbone.

Pour pouvoir déterminer leur concentration sur la surface Ni(111), nous avons étudié, par spectroscopie Auger et DEL, l'adsorption de l'oxygène sur Ni(111) à température ambiante. Nous avons vu la structure $p(2 \times 2)$ (qui correspond à $\theta_{\text{ox}} = 0,25$)

apparaître à $\frac{hO_{510}}{hNi_{850(\text{propre})}} = 0,13$ et disparaître à $\frac{hO_{510}}{hNi_{850(\text{propre})}} = 0,17$ comme le montre

la courbe de la figure II. 17. La moyenne des deux rapports est égale à 0,15. Ce résultat est en bon accord avec celui dans la thèse de P. Dolle [22]. Pour déterminer le taux de recouvrement d'oxygène θ_{ox} sur Ni(111), nous supposons qu'il y a proportionnalité entre

le rapport $\frac{hO_{510}}{hNi_{850(\text{propre})}}$ et le taux de recouvrement d'oxygène [16] qui sera déterminé par

l'équation de la droite suivante :

$$\theta_{ox} = 10 \times \frac{\frac{hO_{510}}{hNi_{850(\text{propre})}}}{6}$$

Pour déterminer le taux de recouvrement du carbone θ_c , on utilise les résultats des expériences d'adsorption de CO sur Ni(111) [23] où le rapport $\frac{hO_{510}}{hC_{272}}$ est égal à 0,5 pour $\theta_{co} = 0,5$; ainsi le taux de recouvrement θ_c sera déterminé par l'équation :

$$\theta_c = 10 \times \frac{\frac{hC_{272}}{hNi_{850(\text{propre})}}}{12}$$

D'une manière pratique, pour connaître les recouvrements des impuretés (oxygène, carbone), on réalise un spectre de l'échantillon propre juste avant le dépôt d'alcalin et un spectre après dépôt (des spectres Auger avant et après dépôt d'alcalin seront présentés aux chapitres III et IV). On arrête le dépôt d'alcalin lorsque le rapport

$\frac{hO_{510}}{hNi_{850(\text{propre})}}$ est égal à 0,03. La quantité correspondante, cinq pour cent d'une

monocouche d'oxygène, soit un atome d'oxygène pour 20 atomes de nickel, nous paraît une limite à ne pas franchir pour pouvoir attribuer les structures observées, uniquement, à l'alcalin déposé.

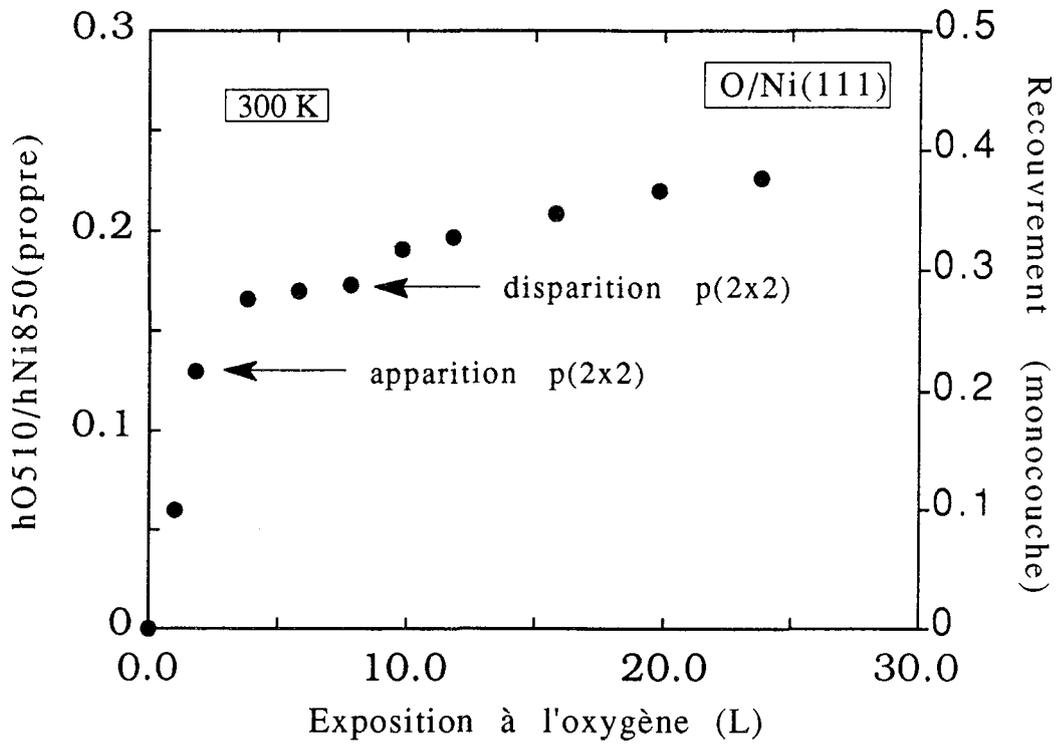


Figure II. 17 : Détermination du taux de recouvrement par SEA :

Evolution du rapport $\frac{hO_{510}}{hNi_{850}(\text{propre})}$ au cours d'une exposition à l'oxygène à 300 K.

REFERENCES

- [1] J.C. RIVIERE,
Contemp. Physics, 14(1973)513.
- [2] J.P. LANGERON,
Spectroscopies d'électrons XPS, AES, le vide, les couches minces, 244(1988)613.
- [3] J.J. TRILLAT et M. DENOUX,
Nucleus 7, 4(1966)232.
- [4] J.J. LANDER,
Progress in Solid State Chemistry, Vol.2, p.26.
- [5] P.C. GRAVELLE,
Chimie Moderne 9, 63(1964)197.
- [6] P.J. ESTRUP et E.G. McRAE,
Surface Sci., 25(1971)1.
- [7] D. ABERDAM,
Revue de Physique Appliquée, 11(1976)1.
- [8] E.A. WOOD,
J.Appl. Phys., 35(1964)4.
- [9] L.J. CLARKE,
Surface Crystallography, An introduction to Low Energy Electron Diffraction,
JOHN, WILEY and SONS, (Crichester, New York, Brisbane, Toronto, Singapore),
1985.
- [10] A. ZANGWILL,
Physics at Surface, Combridge University Press, Combridge, 1988.
- [11] J.P. DEVILLE,
Revue Phys Appl., 3(1968)351.

- [12] C. BURGGRAF, B. CARRIERE et S. GOLDSZTAUB,
Revue Phys. Appl., 11(1976)13.
- [13] G.E. McGUIRE et P.H. HOLLOWAY,
Electron Spectroscopy: Theory, Technics and Applications Ed.CR. BRUNDLE and
A.D. BAKER, Academic Press, New York, 1(1979)17.
- [14] M.F. CHUNG et L.H. JENKINS,
Surface Sci., 22(1970)479.
- [15] L.A. HARRIS,
J. Appl. Phys., 39(1968)1419.
- [16] M. PERDERAU,
Surface Sci., 24(1971)239.
- [17] T.E. GALLON,
J. Phys., D 5(1972)8222.
- [18] C.C. CHANG,
Surface Sci., 48(1975)9.
- [19] P.W. PALMBERG,
J. Vac. Sci. Technol., 13(1976)214.
- [20] M.P. SEAH et W.A. DENCH
Surface Interface Analysis., 1(1979)2.
- [21] G. ERTL et J. KÜPPERS,
Low Energy Electrons and Surface Chemistry, Verlay Chemie Weinheim, 1974.
- [22] P. DOLLE,
Thèse NANCY, 1984.
- [23] A. ABOU EL KASSIMI,
DEA, NANCY, 1987.

CHAPITRE III

ADSORPTION DU CESIUM SUR Ni(111)

P L A N

III. 1 - INTRODUCTION	41
III. 2 - RESULTATS D'ANALYSE PAR SEA	42
III. 2. 1 - Spectre Auger de Ni(111) propre et après dépôt de Césium	42
III. 2. 2 - Détermination du taux de recouvrement	43
III. 3 - RESULTATS D'ANALYSE PAR DEL	48
III. 3. 1 - Diagrammes de diffraction obtenus à diverses températures	48
III. 3. 1. 1 - Structures obtenues à bas recouvrement	48
III. 3. 1. 2 - Structures commensurables	53
III. 3. 1. 3 - Structures saturées	58
III. 3. 2 - Traitement thermique	60
III. 3. 2. 1 - Recuits réversibles	60
III. 3. 2. 2 - Recuits irréversibles	62
III. 4 - DISCUSSION	65
III. 4. 1 - Interprétation des structures	66
III. 4. 1. 1 - Structures obtenues à bas recouvrement	66
III. 4. 1. 2 - Structures obtenues à fort recouvrement	68
III. 4. 2 - Diagramme de phase	71
III. 4. 3 - Répulsion dipôle-dipôle et variation du potentiel de sortie	73
III. 4. 4 - Influence de la diffusion sur la mise en ordre des structures	76
III. 4. 5 - Interactions attractives entre éléments alcalins ?	78
III. 5 - CONCLUSION	80
REFERENCES	81

III. 1 - INTRODUCTION

Les interactions dipôle-dipôle jouent un rôle important, sinon essentiel, vis-à-vis de la mise en ordre des éléments alcalins adsorbés aux surfaces. On ne définit bien le moment dipolaire attaché à un adatome alcalin qu'aux faibles taux de recouvrement. En utilisant la formule d'Helmholtz, on a, à la limite du recouvrement nul [1] :

$$\mu_0 = -\frac{1}{2\pi} \left(\frac{d\varphi}{dn_a} \right)_{n_a=0}$$

où μ_0 est la valeur du dipôle ponctuel formé par un adatome et le substrat et $\left(\frac{d\varphi}{dn_a} \right)_{n_a=0}$ est la loi de variation à la limite du recouvrement nul du potentiel de sortie φ en fonction du nombre d'atomes par unité de surface n_a .

L'application de cette formule à divers systèmes montre que l'intensité des dipôles ponctuels croît avec la densité atomique des substrats: $\mu_0 = 17, 9$ et $8,7$ Debyes (D) pour Cs/W(110), Cs/W(100) et Cs/W(111) respectivement; de même, $\mu_0 = 7,8$, $5,7$ et $4,7$ D pour K/W(110), K/W(100) et K/W(111) respectivement; enfin $\mu_0 = 6,7$ et $2,6$ D pour K/Ni(100) et K/Ni(110) respectivement. Cela va bien avec le fait que, au moins aux bas recouvrements, l'adsorption a lieu plutôt au creux des sites de haute coordinence [2-6], ce qui va avoir pour effet de produire des moments dipolaires de moindre intensité sur les surfaces ouvertes. Le moment dipolaire croît aussi avec le poids (le rayon) atomique de l'adatome: $\mu_0 = 5,3$, $2,0$, $7,8$ et 17 pour Li, Na, K et Cs/W(110) respectivement (les comportements du lithium et du sodium montrent cependant qu'il s'agit d'une tendance et non d'une règle absolue).

Parmi les éléments alcalins courants, c'est le césium qui est le plus électropositif et qui a le plus fort diamètre atomique: il est logique qu'il forme les plus fort dipôles. Il a aussi la plus faible énergie d'adsorption, du moins aux taux de recouvrement élevés [7, 8]. Il est donc bien le meilleur candidat pour tester l'importance des interactions dipôle-dipôle sur la mise en ordre bidimensionnelle des éléments alcalins sur les surfaces métalliques, ou plutôt pour réunir des conditions où ces interactions seront dominantes.

Cela semble attesté par les résultats relatifs au système qui a été étudié de la façon la plus complète, Cs/Rh(100): c'est le seul système alcalin/substrat qui, ayant été observé expérimentalement, a fait l'objet d'un calcul DEL et a été approché par un modèle

de gaz de réseau. La structure la plus compacte est obtenue pour un recouvrement $\theta_{Cs} = 0,433$: c'est une structure $c(2\sqrt{2} \times 2 \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}})R45^\circ$; elle est hexagonale, ce qui veut dire que, sur le substrat à maille carrée, bien peu d'atomes sont sur des sites de haute symétrie du substrat. La seconde structure la plus dense, $(\sqrt{5} \times \sqrt{5})R27^\circ - 2Cs$, alterne les atomes adsorbés au sommet d'atomes de surfaces et les atomes accommodés au creux des sites de haute symétrie. Cette structure a pu être obtenue par le calcul [9]. La répulsion dipolaire est réputée être le paramètre principal de la mise en ordre, puisqu'une domination de l'interaction adsorbat-substrat est supposée entraîner l'adsorption des adatoms sur les sites tétracoordonnés.

L'adsorption du césium sur Ni(111) conduit à une forte diminution du potentiel de sortie ϕ qui baisse jusqu'à 1,5 eV à 100 K [10]. Ce minimum n'a pu être déterminé à 300 K (figure 5 de la référence [11]); c'est le cas aussi des systèmes Li/W(110) [12] et Li/Al(111) [13]. Cela a été interprété par le début de la formation de la seconde couche avant que la première ne soit encore complète [12,13]. COUSTY et coll. [14] ont obtenu le minimum de ϕ , pour Cs/Pt(111) à température ambiante, à 1,3 eV. Ils ont trouvé que ce minimum coïncide avec une phase commensurable $p(2 \times 2)$ et avec le début de décroissance du coefficient de collage.

Nous allons étudier le système Cs/Ni(111) en présentant toutes les structures observées par DEL en fonction du taux de recouvrement et de la température et établirons ensuite le diagramme de phase de ce système. Cela va nous permettre de discuter le rôle des interactions alcalin-alcalin (répulsives ou attractives) et alcalin-substrat vis-à-vis des structures bidimensionnelles formées.

III. 2 - RESULTATS D'ANALYSE PAR SEA

III. 2. 1 - Spectres Auger de Ni(111) propre et après dépôt de césium

Le spectre Auger caractéristique d'une surface propre (111) de nickel - situés vers 61 eV et 850 eV et correspondant aux transitions $M_{2,3}M_{4,5}M_{4,5}$ et $L_3M_{4,5}M_{4,5}$ - est représenté sur la figure III. 1. Celui-ci ne présente que les pics caractéristiques du nickel à l'exclusion de toute impureté. Une exposition au césium de la surface, entraîne une modification de ce spectre : Les pics caractéristiques de césium à 47 eV [$N_{45}O_{23}O_{23}$] et à 560 eV [doublet: $M_5N_{45}N_{45}$ et $M_4N_{45}N_{45}$] apparaissent (figure III. 2).

Après exposition, la surface doit être analysée rapidement, car un bombardement électronique prolongé entraîne une modification du spectre Auger, donc de la structure formée par l'alcalin. De même, une durée d'expérience trop longue conduit à la contamination de la surface par l'oxygène et le carbone : mais ces

contaminations ont été systématiquement contrôlées comme il a été dit au paragraphe II. 4. 3.

III. 2. 2 - Détermination du taux de recouvrement

Les courbes des amplitudes des pics Auger tracées en fonction du temps de dépôt à 100 K sont portées sur la figure III. 3.

Afin d'obtenir plus d'informations sur le mode de recouvrement à partir des courbes hCs_{47} , hNi_{61} et hNi_{850} , on trace les hauteurs hNi_{61} et hNi_{850} en fonction de hCs_{47} en éliminant le temps (figure III. 4). On constate une variation linéaire de hNi_{61} en fonction de hCs_{47} durant la formation de la première couche. Lorsque la seconde couche commence à se remplir, il apparaît, sur la courbe $hNi_{61} = f(hCs_{47})$, une cassure représentée par le point c sur la figure III. 4, comme cela a été discuté au paragraphe II. 2. 3. Au delà de la cassure c, le comportement de la courbe devient plus complexe. Cela est dû au changement du mécanisme de croissance. Ce comportement est en bon accord avec celui observé pour le système K/Pt(111) [15,16]. PIRUG et BONZEL [16] attribuent ce comportement au début de formation de la seconde couche alors qu'en même temps, la première couche continue à se remplir.

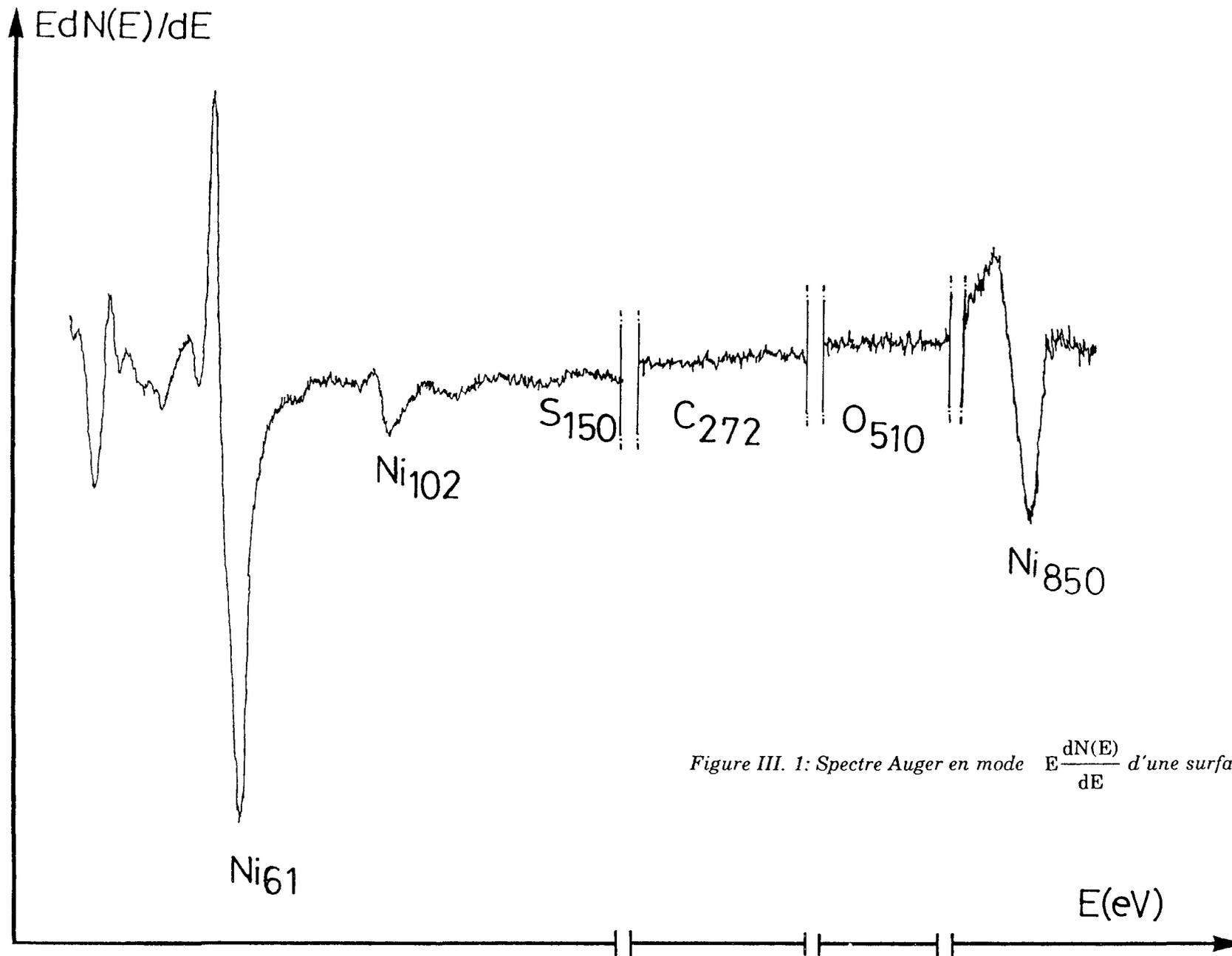
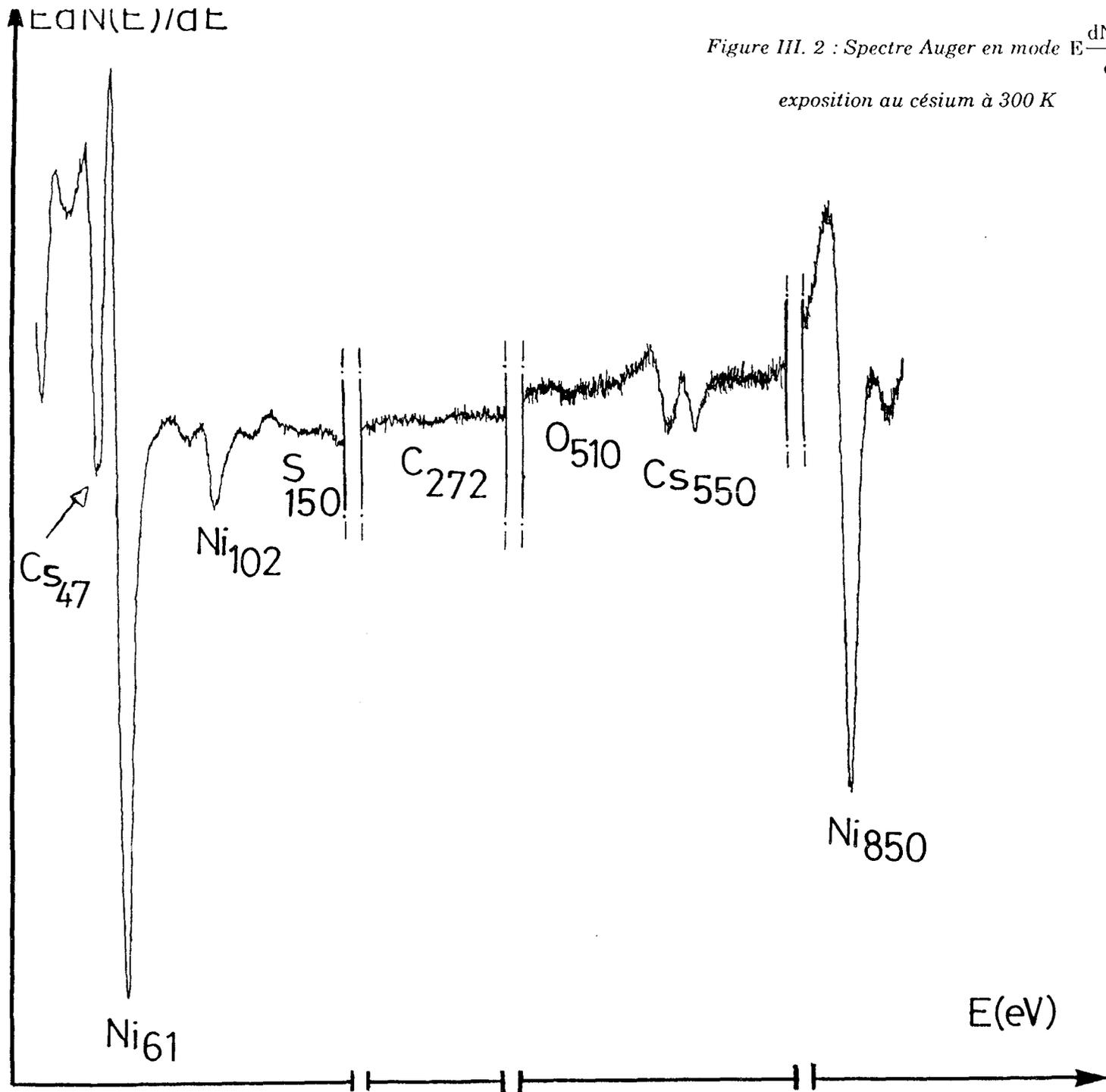


Figure III. 1: Spectre Auger en mode $E \frac{dN(E)}{dE}$ d'une surface propre de Ni(111)

Figure III. 2 : Spectre Auger en mode $E \frac{dN(E)}{dE}$ d'une surface de Ni(111) après exposition au césium à 300 K



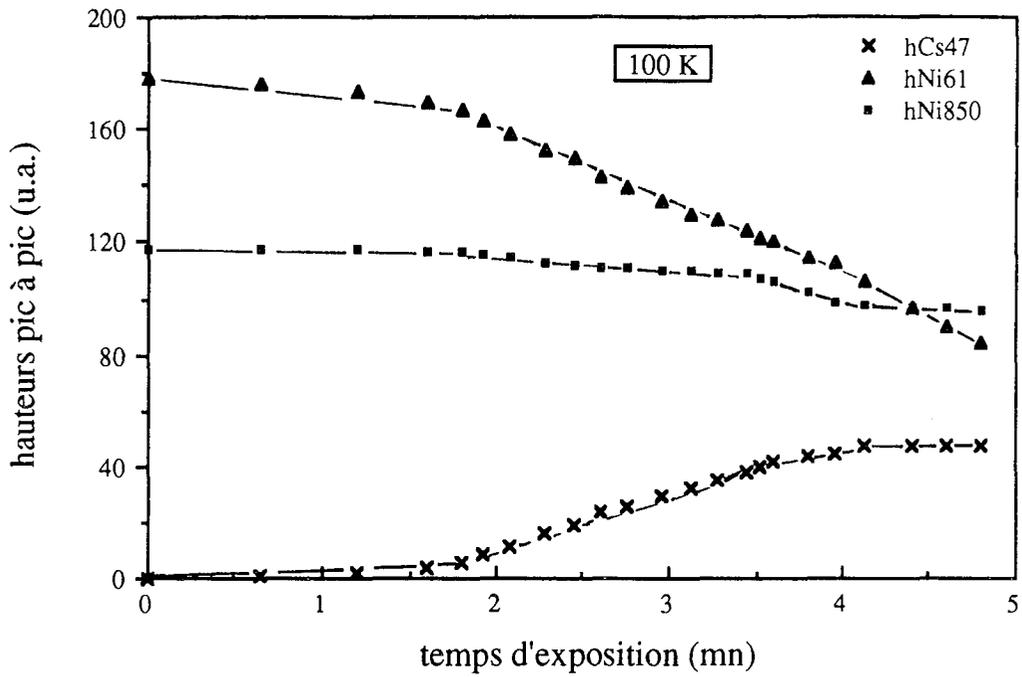


Figure III. 3 : Dépôt de césium sur Ni(111) : Evolution des hauteurs pic à pic des signaux Auger du nickel et du césium en fonction du temps d'exposition ($T=100$ K).

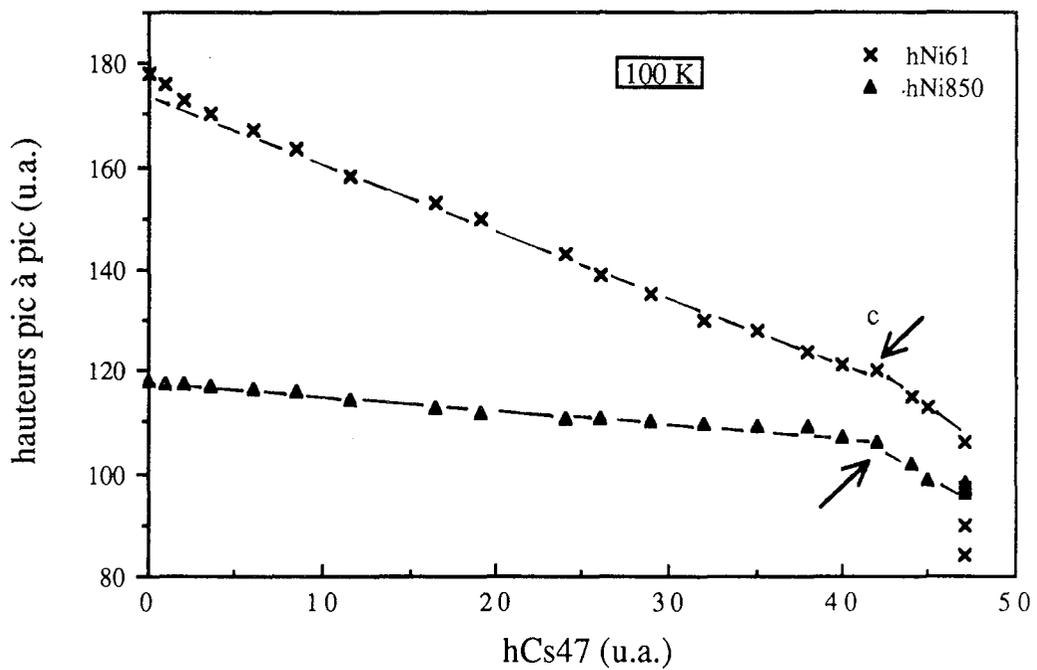


Figure III. 4 : Dépôt de césium sur Ni(111) : Variation des hauteurs pic à pic des signaux Auger du nickel rapportées à celles du césium ($T=100$ K).

Nous avons remarqué que le début de remplissage de la deuxième couche dépendait de la température de surface. Ainsi, à 100 et 300 K, la cassure est obtenue pour

$$\frac{h_{Cs_{47}}}{h_{Ni_{61}}} = 0,35 \text{ et } 0,40, \text{ respectivement.}$$

A la température ambiante, la structure $p(2 \times 2)$ qui correspond à $\theta_{Cs} = 0,25$ est observée par DEL pour le rapport $\frac{h_{Cs_{47}}}{h_{Ni_{61}}} = 0,40$. Cette correspondance constitue, pour nous,

une référence pour la détermination du taux de recouvrement qui est porté sur la

figure III. 5 : on a en effet identifié $\frac{h_{Cs_{47}}}{h_{Ni_{61}}}$ au recouvrement θ_{Cs} , en posant que $\theta_{Cs} = 0,25$

pour $\frac{h_{Cs_{47}}}{h_{Ni_{61}}} = 0,40$ (puisque en ce point, on a une structure $p(2 \times 2)$), et tiré ainsi les points de

la figure III. 5 de ceux qui sont portés sur la figure III. 4. Ce recouvrement est déterminé à $\pm 0,025$ monocouche.

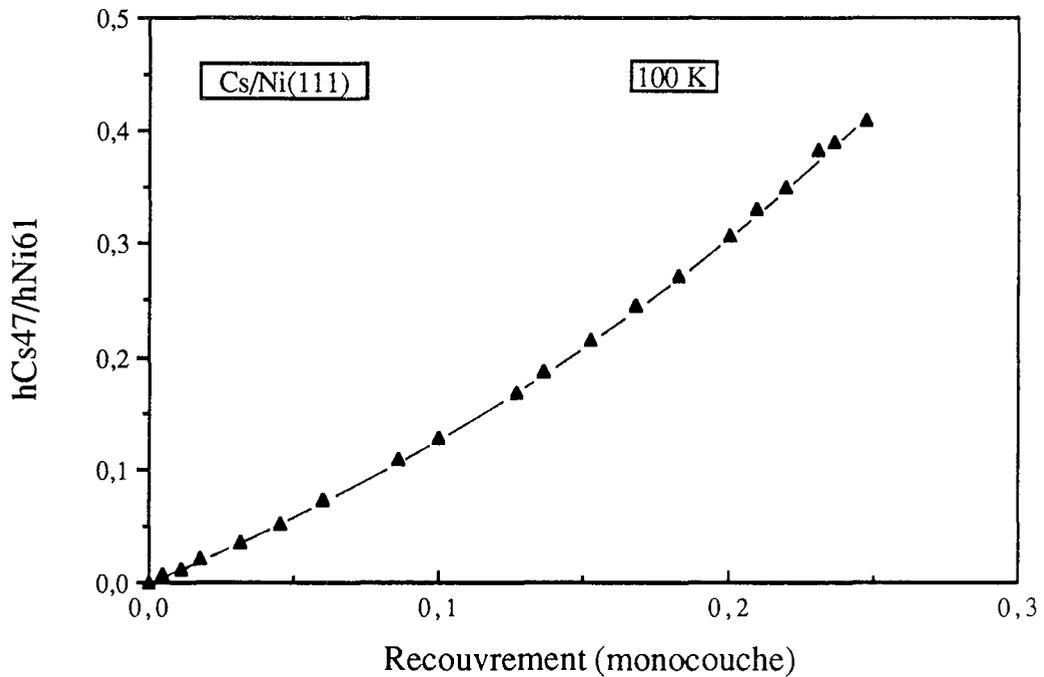


Figure III. 5 : Détermination du taux de recouvrement: Variation du rapport des

hauteurs pic à pic des signaux Auger $\frac{h_{Cs_{47}}}{h_{Ni_{61}}}$ en fonction du taux de recouvrement θ_{Cs} ($T=100$ K).

III. 3 - RESULTATS D'ANALYSE PAR DEL

III. 3. 1 - Diagrammes de diffraction obtenus à diverses températures

Nous présentons, ici, les diagrammes de DEL observés pour le système Cs/Ni(111), et nous reviendrons sur leur interprétation dans le paragraphe III.4. 1.

Le diagramme DEL de Ni(111) propre présente des taches très fines ayant une symétrie d'ordre trois, visible lorsqu'on varie l'énergie des électrons. C'est la symétrie du système formé par l'ensemble des plans du cristal. Le fond continu est très faible, ce qui indique que la surface comporte peu d'impuretés et peu de défauts géométriques.

III. 3. 1. 1 - Structures obtenues à bas recouvrement

Lorsqu'on évapore du césium sur Ni(111), le diagramme de diffraction commence à changer. L'intensité du fond continu augmente jusqu'à ce que θ_{Cs} atteigne la valeur de 0,045. Là, elle décroît, tandis que des halos apparaissent autour des taches dues au nickel (figure III. 6). Seul le halo centré sur la tache spéculaire provient d'une diffraction directe. Les autres halos résultent de diffractions multiples qui sont identifiables par le fait que leurs variations d'intensité reflètent celles des diffractions directes dues au substrat (symétrie d'ordre trois). Le mode d'observation sera repris pour toutes les structures présentées dans ce paragraphe III. 3. 1. 1. Ces halos sont bien définis aux basses températures, ils deviennent de plus en plus flous pour des températures plus élevées. Au delà de 300-400 K ils ne sont plus observables. Enfin, leur diamètre et leur intensité augmentent progressivement avec le recouvrement en césium. Des halos semblables ont été observés pour Na sur Ni(111) et sur Ni(001) [17,18] à température ambiante, K/Ru(001) [19], Cs et K/Cu(111) [20,21], Cs/Cu(100) [22], K/Ni(111) [23] et Na et Cs/Pt(111) [24] à basse température. Mais ARUGA et coll.[25] ont observé, pour le système K/Cu(001) à 330 K et à des recouvrements relativement élevés, la formation d'un halo dont le diamètre est indépendant du recouvrement en potassium.

Lorsque θ_{Cs} atteint la valeur de 0,105, les halos commencent à se structurer. Des taches diffuses et allongées rotationnellement apparaissent le long des directions $\langle 10 \rangle$ de Ni(111) (figure III. 7). Cette structure peut être rapprochée de celle observée par FAN et IGNATIEV [21] pour le système K/Cu(111), qui présente des taches très allongées dans la direction azimutale. Elle a été attribuée à une phase dite hexatique présentant un ordre à quasi-grande distance et plusieurs dislocations et défauts. Le diamètre des halos continue à augmenter au fur et à mesure que θ_{Cs} augmente. L'intensité des taches allongées devient de plus en plus forte, alors que celle des halos devient de plus en plus faible, jusqu'à ce que ceux-ci disparaissent à $\theta_{Cs} = 0,17$. On a maintenant une structure

qui se caractérise par des taches dédoublées disposées de façon symétrique par rapport au centre des segments du réseau réciproque du substrat: c'est une structure hexagonale incommensurable (figure III. 8) dont les taches les plus proches de celles de Ni de premier ordre (non-spéculaires) présentent une symétrie d'ordre trois, car leur intensité suit celle des tache de Ni lorsqu'on varie l'énergie des électrons. Nous les attribuons à une double diffraction. De plus, des taches de césium d'ordre supérieur à 1 sont visibles sur les diagrammes de diffraction (figure III. 8). Cette phase incommensurable a été obtenue dans les mêmes conditions et pratiquement dans le même domaine de recouvrement que pour le système K/Ni(111) [23]. Cette structure incommensurable est en première approximation alignée par rapport au substrat, mais la forme allongée des taches témoigne d'un certain désordre azimutal.

Figure III. 6: Diagramme DEL de césium sur Ni(111): halos

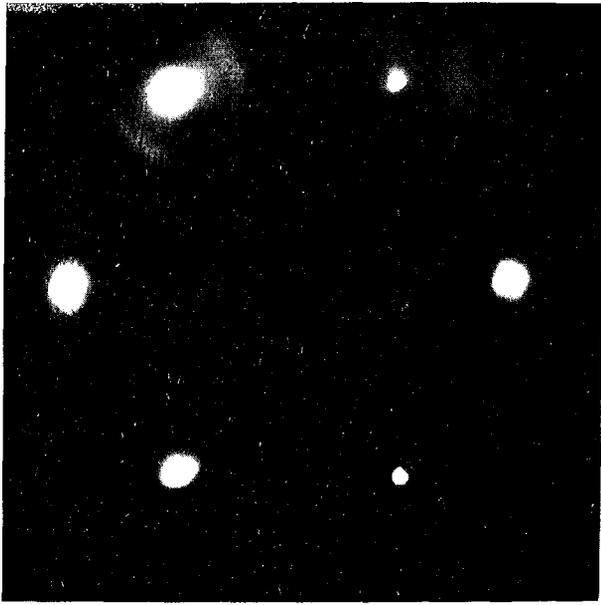
(A) Cliché de DEL: $E= 70\text{ eV}$, $T= 100\text{ K}$, $\theta_{\text{Cs}} = 0,10$

(B) Schéma du réseau réciproque

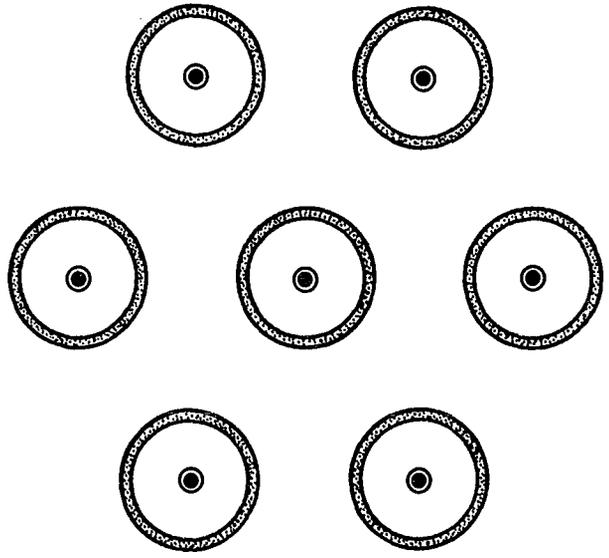
Figure III. 7: Diagramme de DEL de césium sur Ni(111): coexistence de deux structures (halo + ordre rotationnel)

(A) Cliché DEL: $E= 70\text{ eV}$, $T= 100\text{ K}$, $\theta_{\text{Cs}} = 0,17$

(B) Schéma du réseau réciproque: on met en évidence les diffractions directes (halo avec taches sombres) et les diffractions multiples (halos avec taches claires).

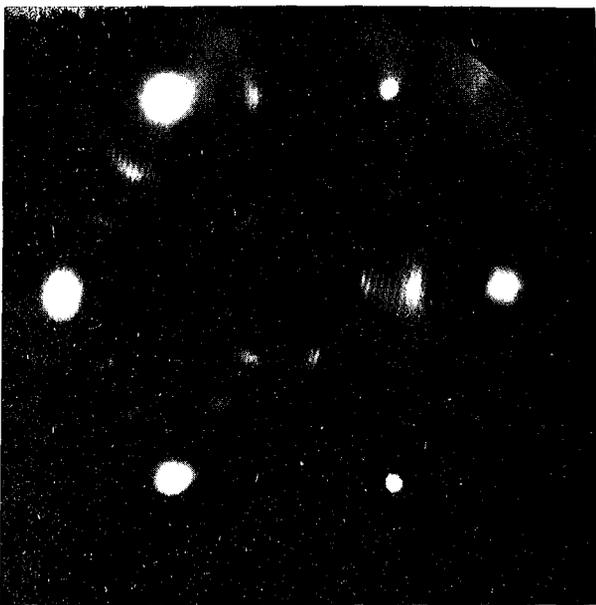


A

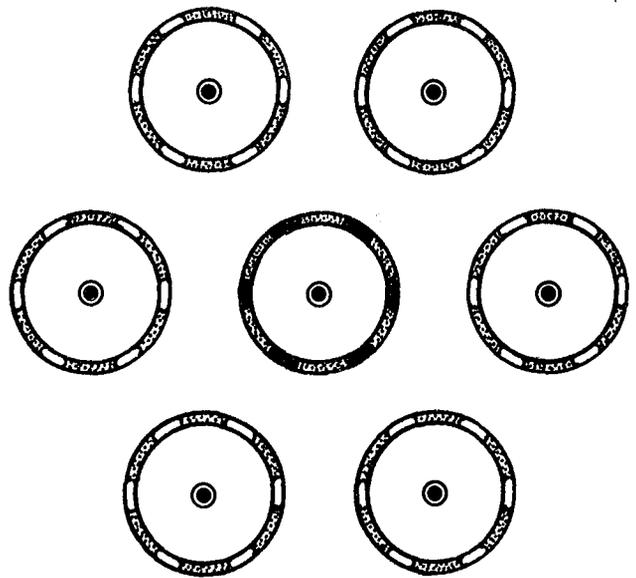


B

Figure III. 6



A



B

Figure III. 7

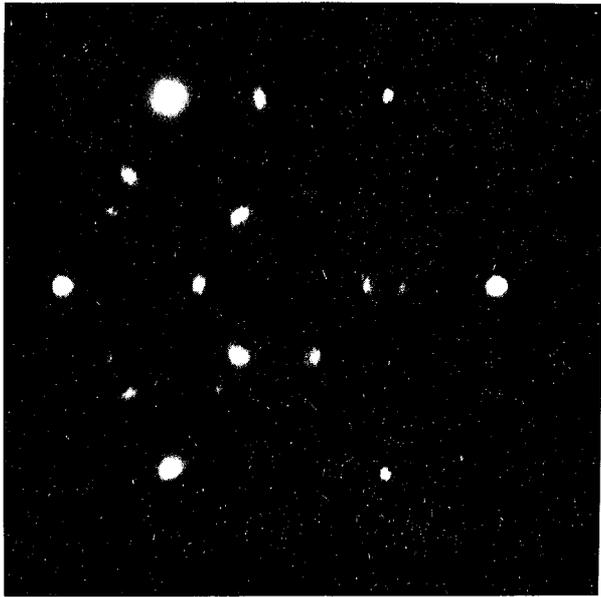
Figure III. 8: Diagramme DEL de césium sur Ni(111): structure incommensurable

(A) Cliché DEL: $E=74$ eV,

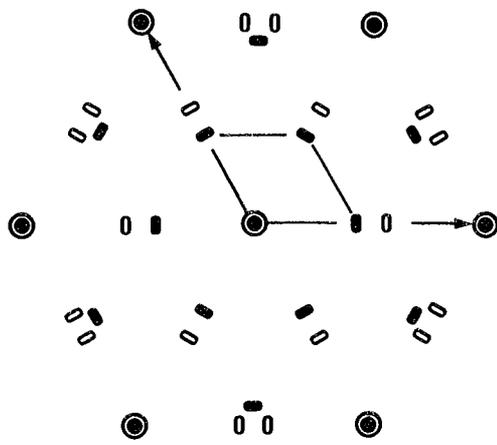
$T=100$ K,

$\theta_{Cs}=0,20$

(B) Schéma du réseau réciproque: les diffractions directes sont représentées par des taches sombres et les diffractions multiples par des taches claires.



A



B

Figure III. 8

La structure incommensurable observée pour le système K/Cu(111) [21] avec des taches allongées en forme elliptique, a été attribuée à l'existence d'un ordre à grande distance avec certaines dislocations et défauts.

A 100 K, cette structure est gelée et contrairement à ce qui se passe à plus haute température, elle n'est pas modifiée par accroissement de la quantité d'alcalin déposée mais devient simplement de plus en plus diffuse.

Ces taches deviennent de plus en plus floues et diffuses avec des traînées en formant une "étoile hexagonale" pour des températures supérieures à 220 K (figure III. 9). Ce changement est réversible. Une phase semblable a été obtenue pour les systèmes Cs/Cu(111) [20] et K/Ni(111) [23].

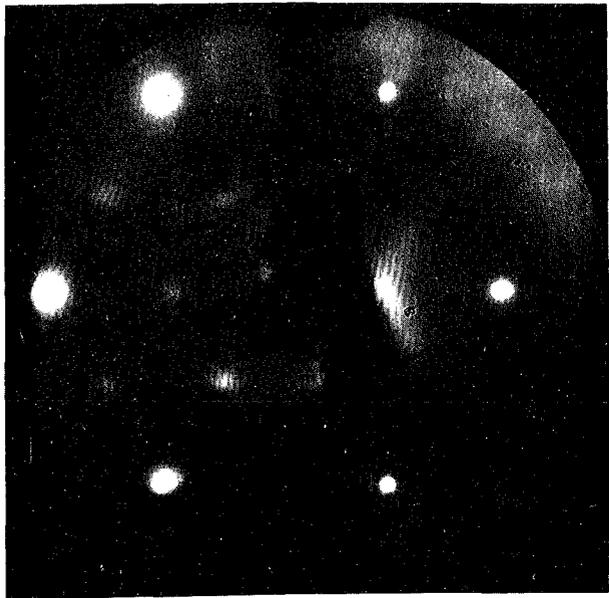
III. 3. 1. 2 - Structures commensurables

Aux forts recouvrements (voisins de la monocouche), trois arrangements commensurables différents ont été observés.

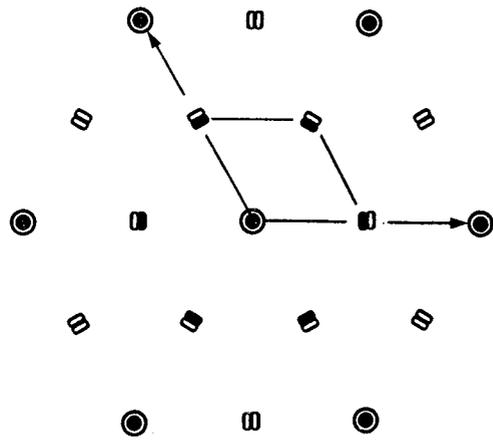
Pour $0,25 \leq \theta_{Cs} \leq 0,26$ et entre 160 et 270 K, une structure commensurable apparaît et coexiste avec une structure incommensurable du même type que celle décrite dans le paragraphe précédent. Cette nouvelle structure se caractérise par des taches fines qui la distinguent bien de la structure incommensurable puisque les taches correspondant à cette dernière sont assez floues et allongées; elles témoignent d'une structure présentant certain désordre radial mais surtout azimutal (rotationnel) (figure III.10).

Pour $0,26 \leq \theta_{Cs} \leq 0,285$ et entre 160 et 270 K, une autre structure commensurable notée "x" apparaît et coexiste avec la structure $p(2 \times 2)$ commensurable (figure III. 11). La distinction est cette fois plus difficile à faire, les deux structures $p(2 \times 2)$ et "x" présentent des taches fines. Mais considérons la maille élémentaire du substrat, on remarque que six taches de surstructure sont alignées suivant sa grande diagonale: ce sont ces taches que l'on attribue à la structure "x", la symétrie trois du substrat faisant que l'on a trois domaines "x" tournés de 120° les uns par rapport aux autres.

La structure $p(2 \times 2)$ commensurable a été vue seule à température ambiante pour $0,24 \leq \theta_{Cs} \leq 0,255$, (figure III. 12), à des températures supérieures à 300 K pour $0,20 \leq \theta_{Cs} \leq 0,25$ et enfin aux températures $130 \text{ K} \leq T \leq 160 \text{ K}$ pour $0,25 < \theta_{Cs} < 0,285$ mais de façon non reproductible. Cette structure témoigne d'un arrangement hexagonal aligné avec le substrat et dont le paramètre est deux fois celui du substrat. Elle correspond en principe à un recouvrement de 0,25. Cela est strictement respecté à 300 K, mais il est étonnant de constater qu'entre 300 et 430 K,



A



B

- ⊙ Taches dues au substrat Ni(111)
- Taches dues aux diffractions multiples
- Taches dues aux diffractions directes

Figure III. 9: Diagramme DEL de césium sur Ni(111): structure incommensurable

(A) Cliché DEL: $E = 66 \text{ eV}$,

$T = 300 \text{ K}$,

$\theta_{\text{Cs}} = 0,24$

(B) Schéma du réseau réciproque

- Taches dues au substrat Ni(111)
- Taches dues aux diffractions multiples
- Taches dues aux diffractions directes
- c(4x2)

Figure III. 10: Diagramme DEL de césium sur Ni(111): structure c(4x2) + incommensurable

Clichés DEL ($\theta_{Cs} = 0,25$, $T = 220$ K):

(A) $E = 72$ eV, (B) $E = 93$ eV,

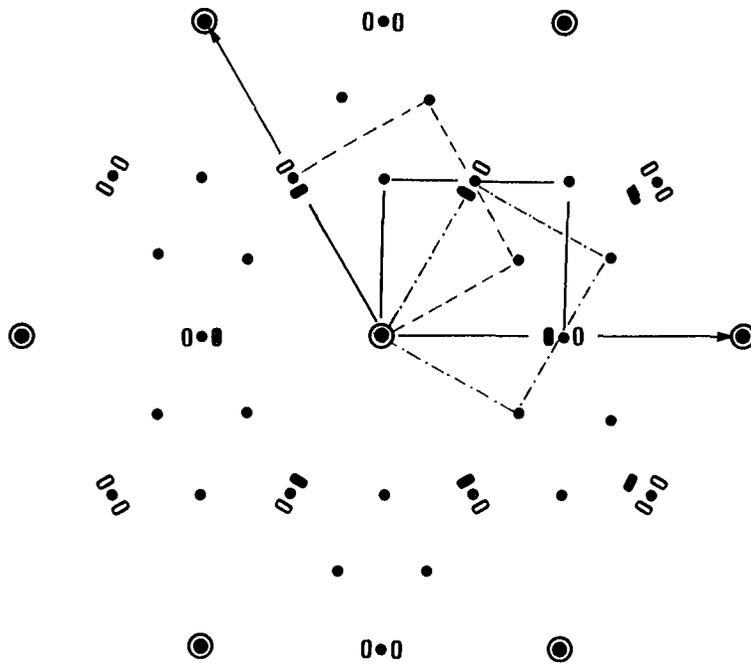
(C) Schéma du réseau réciproque



A



B



C

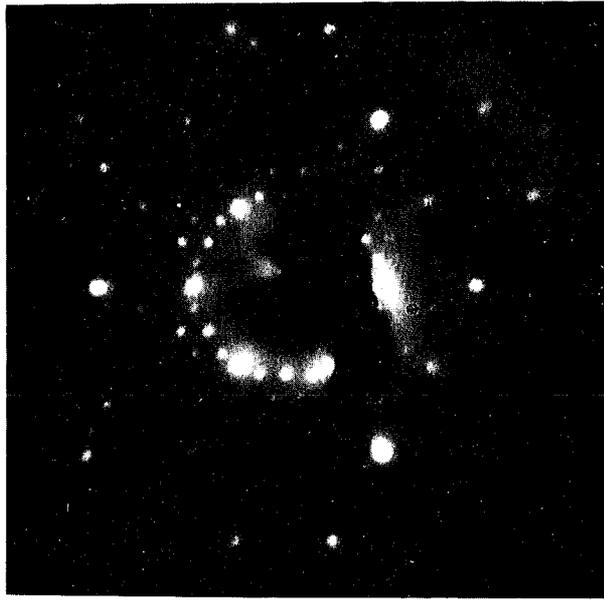
Figure III. 10

Figure III. 11: Diagramme DEL de césium sur Ni(111): structure $p(2 \times 2) + "x"$

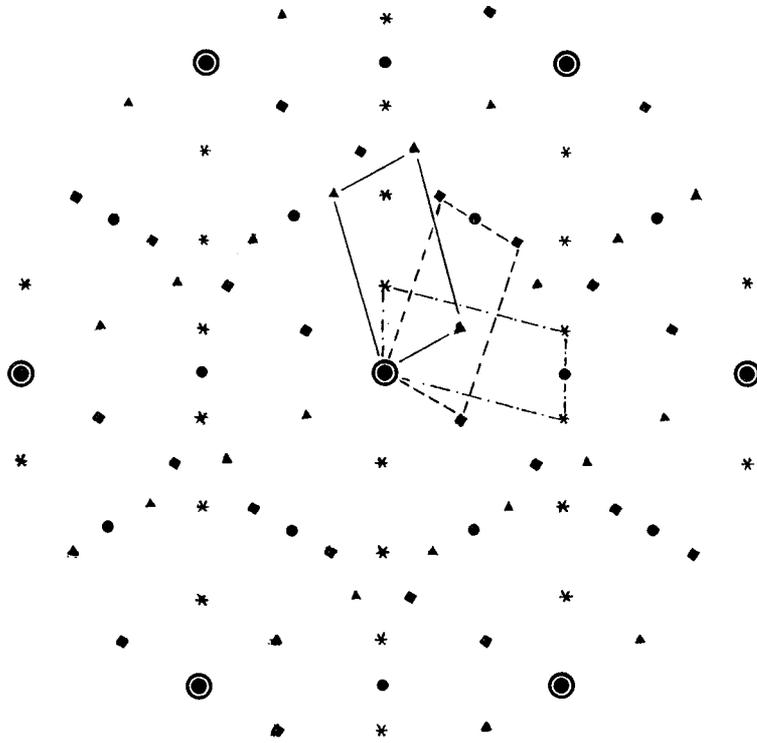
(A) Cliché DEL: $E = 97 \text{ eV}$, $T = 200 \text{ K}$, $\theta_{\text{Cs}} = 0,26$

(B) Schéma du réseau réciproque

(C) Schéma d'un seul domaine

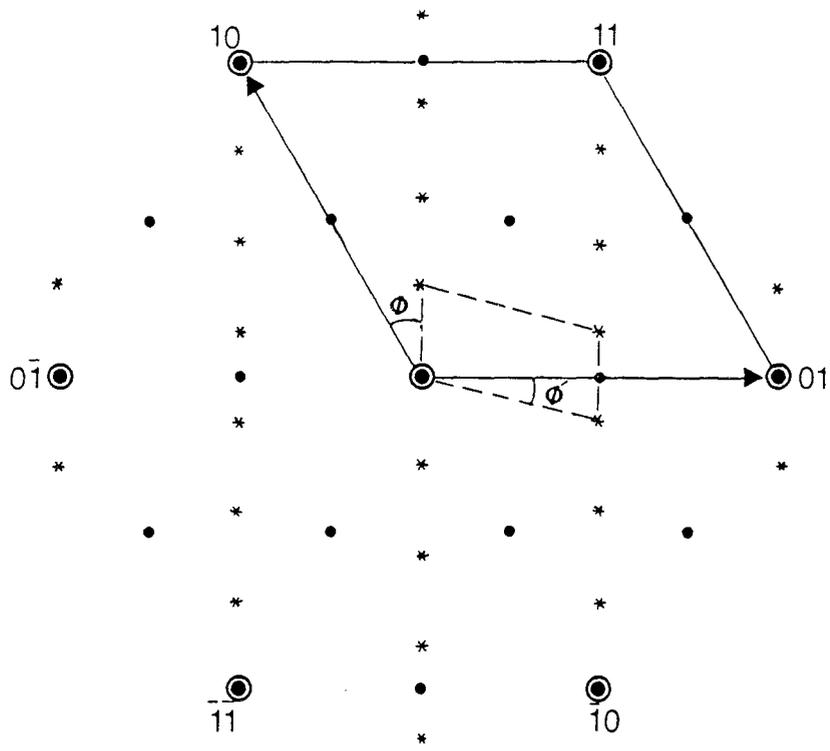


A



B

Figure III. 11

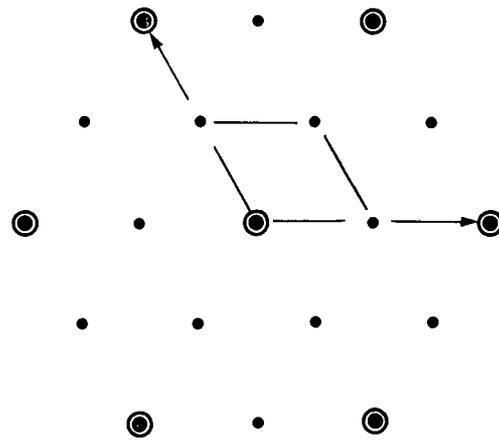
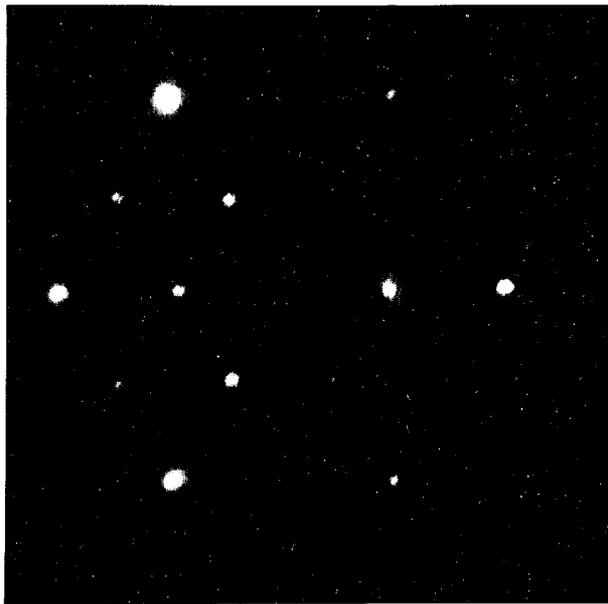


C

⊙ Ni(111)

• Cs - p(2x2)

* }
 ◊ } Cs - 3 Domaines
 ▲ }



B

Figure III. 12: Diagramme DEL de césium sur Ni(111): structure p(2x2)

(A) Cliché DEL: $E= 70$ eV,

$T= 300$ K,

$\theta_{Cs} = 0,25$

(B) Schéma du réseau réciproque

cette structure apparaît à des recouvrements nettement plus bas que 0,25 et d'autant plus bas que la température est plus élevée ($\theta_{Cs} \approx 0,20$ à 430 K).

Il est à noter qu'une structure $p(2 \times 2)$ commensurable a également été observée pour les systèmes proches qui sont K/Ni(111) [23] et Cs, K/Cu(111) [20,21].

III. 3. 1. 3 - Structures saturées

Une exposition prolongée au césium après avoir obtenu la phase commensurable conduit à des structures désordonnées avec des taches diffuses.

Pour $\theta_{Cs} > 0,285$ et entre 160 et 250 K, ce désordre s'accompagne de la formation d'un fond continu d'autant plus épais que l'exposition est plus longue. Ces structures sont caractéristiques d'une adsorption désordonnée et peuvent être attribuées à la formation d'une seconde couche qui commence cependant à se former à $\theta_{Cs} < 0,25$ (0,22 à 100 K, comme cela a été observé sur les courbes SEA (figure III. 4)) alors que la première couche n'a pas encore atteint sa densité maximale.

Pour $\theta_{Cs} > 0,255$ et à température ambiante, on observe une structure proche d'une $p(2 \times 2)$ commensurable mais dont les taches, moins intenses, présentent certain désordre radial et azimutal (figure III. 13) : c'est une structure hexagonale incommensurable qui n'est pas du même type que celle observée à bas recouvrement, car son paramètre, dans le réseau réciproque est supérieur à celui de la $p(2 \times 2)$ commensurable, ce qui correspond à un arrangement, dans le réseau réel, dont le paramètre est un peu inférieur à deux fois celui du substrat. Le désordre radial est dû à une superposition de taches de diffraction directes et multiples, et c'est pour cette raison qu'on ne voit pas des taches dédoublées.

Cette structure peut être rapprochée de structures présentant le phénomène d'épitaxie rotationnelle et qui ont été observées, à basse température et à des recouvrements relativement élevés ($\theta_{Cs} > 0,33$), pour les systèmes Li, Na/Ru(001) [26,27,28], K/Pt(111) [16] et Na, Cs/Pt(111) [24]. Elles se forment à partir de la structure $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ dont chaque tache éclate en trois paires de taches. La paire la plus éloignée de la tache spéculaire est due à la diffraction directe, donc elle correspond à deux domaines présentant chacun une structure hexagonale qui se comprime progressivement, et tourne par rapport à la structure $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ d'un angle qui

varie avec le désaccord paramétrique $\frac{a\sqrt{3} - r}{a\sqrt{3}}$ [27] (où r est le paramètre de l'adsorbat

et a celui du substrat) et avec le recouvrement en alcalin, comme cela a été prédit théoriquement par McTAGUE et NOVACO [29,30] qui ont démontré

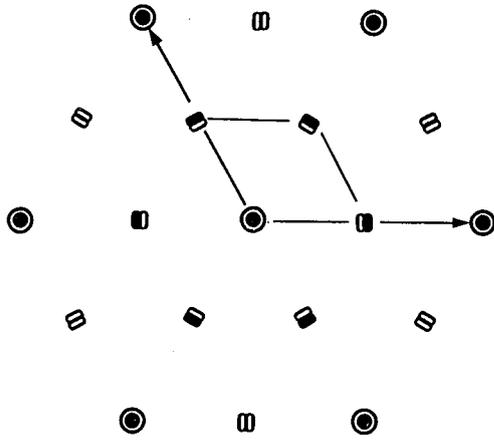
Figure III. 13: Diagramme DEL de césium sur Ni(111): structure incommensurable

(A) Cliché DEL: $E=70$ eV, $T=300$ K, $\theta_{Cs} = 0,265$

(B) Schéma du réseau réciproque



A



B

Figure III. 13

que l'énergie de la couche adsorbée incommensurable dépend de l'orientation relative de cette couche par rapport au substrat. Une structure incommensurable - formée de 12 paires de taches sur un cercle - obtenue à 330 K pour le système K/Cu(001) [31] a aussi été attribuée à l'épitaxie rotationnelle.

S'agit-il du même phénomène pour la structure incommensurable (SI') observée à 300 K pour Cs/Ni(111) ? Nous ne pouvons pas nous prononcer, car la structure est peu tournée - si elle l'est - et aucune séparation entre taches n'a pu être mise en évidence (deux rotations, symétriques par rapport à la direction de haute symétrie, sont attendues), même par une étude fine des intensités photographiées. Il peut donc s'agir aussi d'une distribution d'orientations autour de la direction alignée. Mais cela est de toute façon le résultat de la mise en place, sur un substrat corrugué, d'une structure incommensurable.

III. 3. 2 - Traitements thermiques

III. 3. 2. 1 - Recuits réversibles

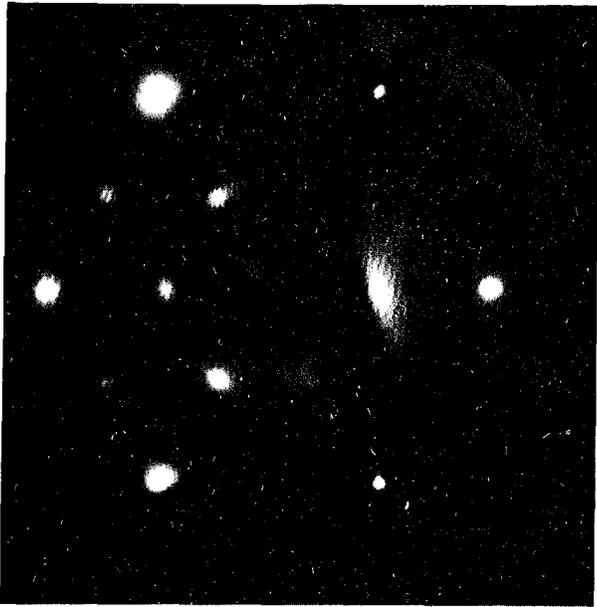
Le refroidissement d'une couche saturée de césium, adsorbée à 300 K ($\theta_{Cs} = 0,26$), a été suivi par DEL et par SEA. Les diagrammes de la figure III. 14 montrent l'évolution du refroidissement de 300 à 115 K. On constate sur ces diagrammes la disparition des taches allongées qui caractérisent le désordre rotationnel. Elles seront remplacées par des taches fines formant ainsi la $p(2 \times 2)$ commensurable. Notons aussi l'apparition de nouvelles taches formant la structure "x" qui a été vue pour $0,26 \leq \theta_{Cs} \leq 0,285$ et à des températures d'adsorption supérieures à 160 K. Ces structures qui apparaissent lors du refroidissement sont mieux définies qu'elles ne l'étaient par adsorption directe. Elles persistent même en dessous de 160 K où elles n'ont pas été vues par adsorption directe. Cela indique la formation de structures "diluées" par adsorption directe à basse température ($T < 160$ K) à cause de la faible mobilité des adatoms (l'énergie d'activation de migration est importante sur cette surface dense). On se rappelle que le recouvrement pour lequel la seconde couche commence à se former est d'autant plus bas (0,22 à 100 K et 0,25 à 300 K) que la température est plus basse. Cela explique aussi pourquoi les rapports des hauteurs pic à pic Auger, correspondant à la cassure, sont différents (0,35 à 100 K et 0,40 à 300 K). L'apparition de toutes ces structures lors du refroidissement indique - fait important - une réversibilité pour le domaine de température (160-300 K).

Figure III. 14: Evolution de l'image du diagramme DEL au cours du refroidissement d'une couche saturée de césium sur Ni(111) $\theta_{Cs} = 0,26$:

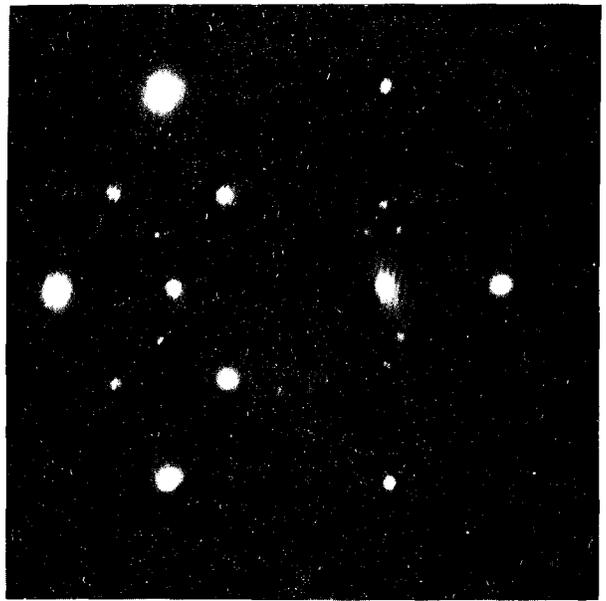
Clichés DEL:

(A) $E= 70$ eV, $T= 300$ K, (B) $E= 70$ eV, $T= 253$ K, (C) $E= 70$ eV, $T= 210$ K

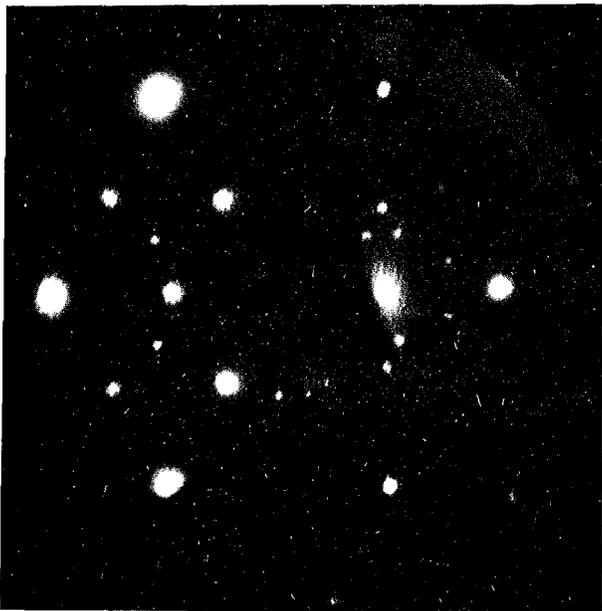
(D) $E= 92$ eV, $T= 168$ K, (E) $E= 121$ eV, $T= 138$ K, (F) $E= 78$ eV, $T= 115$ K



A



B



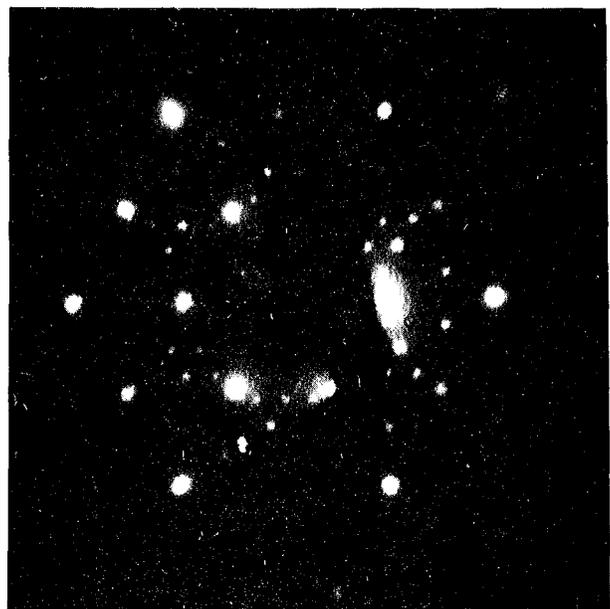
C



D



E



F

Nous avons également suivi, par DEL et par SEA, l'évolution d'une couche de césium ($\theta_{Cs} = 0,20$) adsorbée à 100 K en fonction de la température de recuit. Les diagrammes de la figure III. 15 montrent cette évolution: les taches de la structure $p(2 \times 2)$ dédoublée, bien définies à 100 K, deviennent de plus en plus floues et de moins en moins intenses au fur et à mesure que la température augmente jusqu'à 260 K. On notera aussi, la disparition de certaines taches et l'apparition des traînées diffuses qui ont été vues par adsorption directe pour $T > 220$ K bien que le taux de recouvrement n'ait pratiquement pas changé. Ici encore, cela indique une réversibilité dans le domaine de température dans lequel ces structures ont été vues. Des études d'analyse d'intensité ont été faites pour les systèmes K/Cu(111) [18], K/Ni(111)[20] et Cs/Cu(111) [20]. La température de fusion T_f des phases solides de ces systèmes a été déterminée et une phase désordonnée, pour des températures proches de T_f , a été mise en évidence et interprétée par l'existence d'une phase intermédiaire de transition ordre-désordre dite phase hexatique, pour les systèmes K et Cs/Cu(111).

Le chauffage à 700 K amène une désorption supplémentaire du césium et, après refroidissement, on obtient en DEL un halo marqué de façon plus intense au droit des directions de haute symétrie: le recouvrement θ_{Cs} est de 0,12 et se trouve logiquement dans la phase de coexistence qui est donc, c'est important, un système à l'équilibre.

III. 3. 2. 2 - Recuits irréversibles

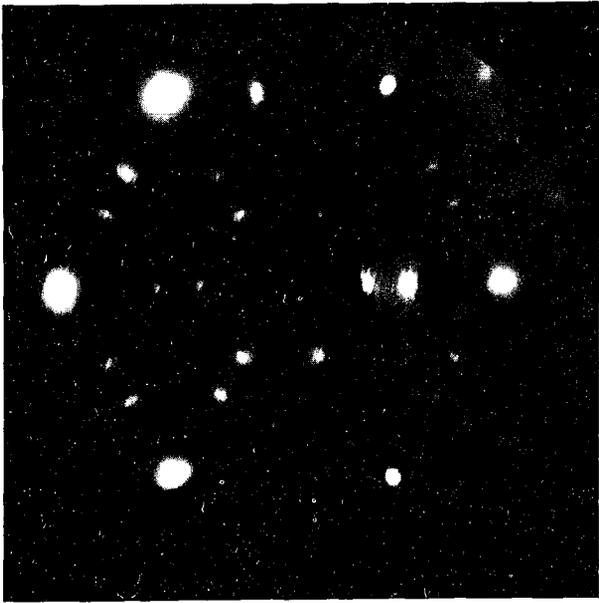
Après un chauffage entre 450 et 600 K d'une couche saturée ($\theta_{Cs} = 0,26$) de césium le refroidissement conduit, après désorption partielle, à l'apparition de structures ($\theta_{Cs} = 0,17-0,23$) qui n'ont pas été obtenues par adsorption directe. Ces structures sont: $c(4 \times 2)$ pour $T > 220$ K et $c(4 \times 2) +$ structure incommensurable (SI) pour $T < 220$ K. Les taches de la structure $c(4 \times 2)$ sont plus fines que celles observées pour la même structure par adsorption directe pour $\theta_{Cs} = 0,25$ et $160 \text{ K} < T < 270 \text{ K}$. Cela correspond à un réarrangement de la couche adsorbée et indique l'irréversibilité lorsqu'on chauffe à haute température (figure III. 16). Une structure semblable a été obtenue par FAN et IGNATIEV [20] par adsorption directe pour le système Cs/Cu(111), à température ambiante et à $\theta_{Cs} = 0,18$. Elle a été attribuée à une coexistence de deux structures commensurables: $p(2 \times 2) + (\frac{4}{3}\sqrt{3} \times \frac{4}{3}\sqrt{3})R30^\circ$. Le diagramme de diffraction vu au dessus de 220 K (figure III. 16a) peut en effet s'interpréter soit comme l'ont fait FAN et IGNATIEV ($p(2 \times 2) + (\frac{4}{3}\sqrt{3} \times \frac{4}{3}\sqrt{3})R30^\circ$) soit comme nous le faisons ($c(4 \times 2) + (SI)$). Nous appuyons notre interprétation sur deux types de raisons :

Figure III. 15: Evolution de l'image du diagramme DEL au cours du chauffage d'une couche de césium sur Ni(111) ($\theta_{\text{Cs}} = 0,20$):

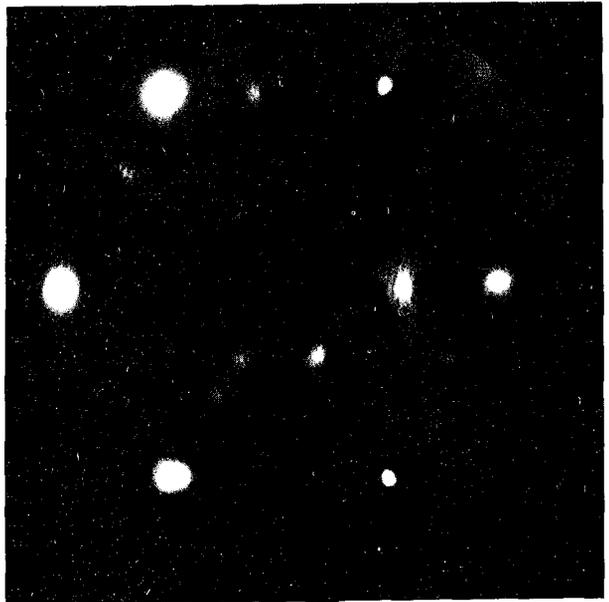
Clichés DEL ($E=70$ eV):

(A) $T= 103$ K, (B) $T= 132$ K, (C) $T= 170$ K

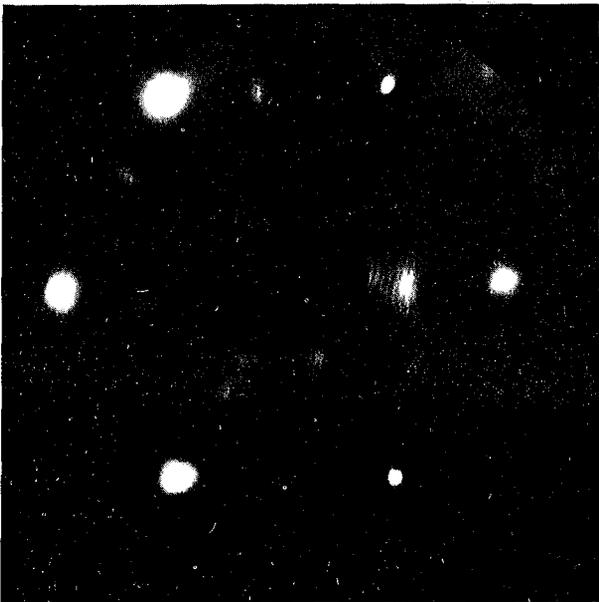
(D) $T= 195$ K, (E) $T= 220$ K, (F) $T= 260$ K



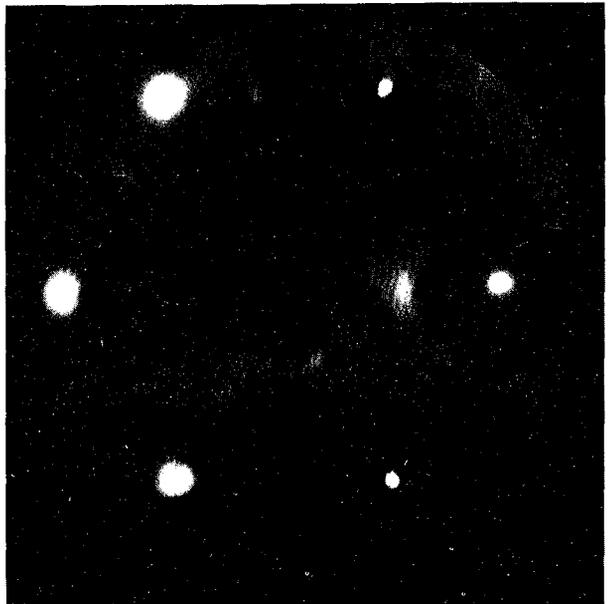
A



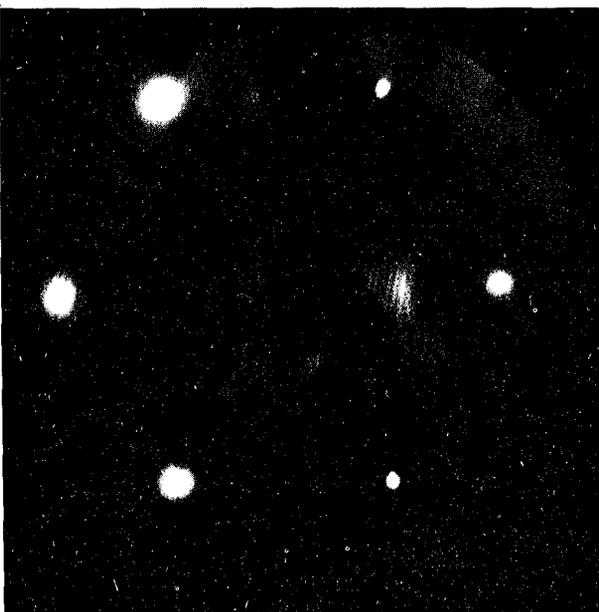
B



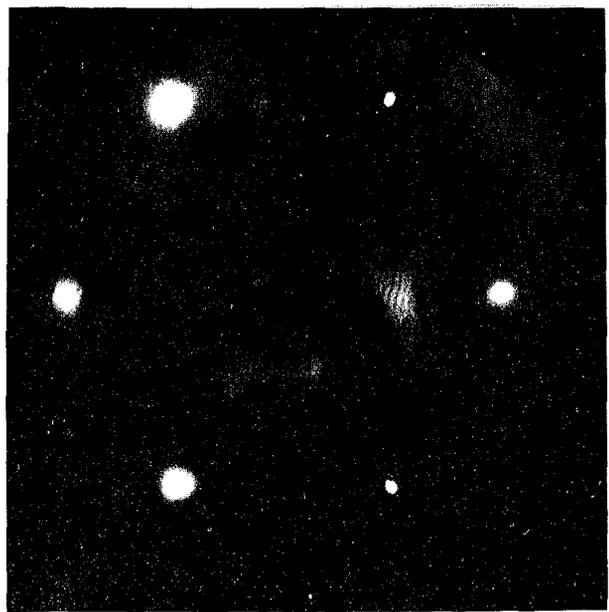
C



D



E



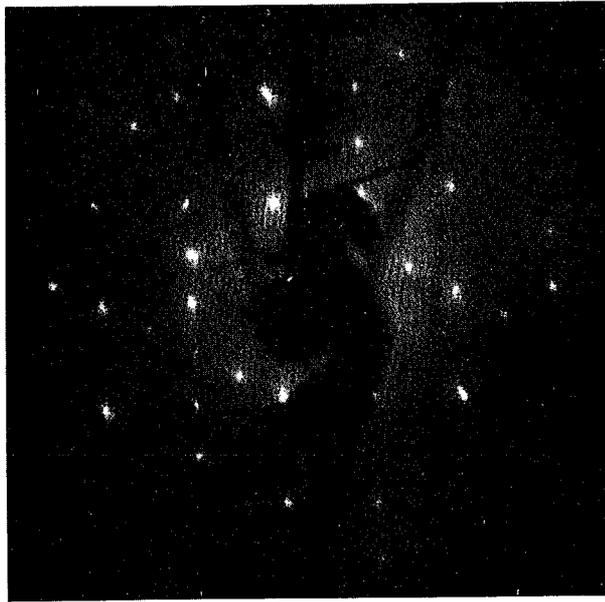
F

Figure III. 16: Chauffage à 600 K puis refroidissement

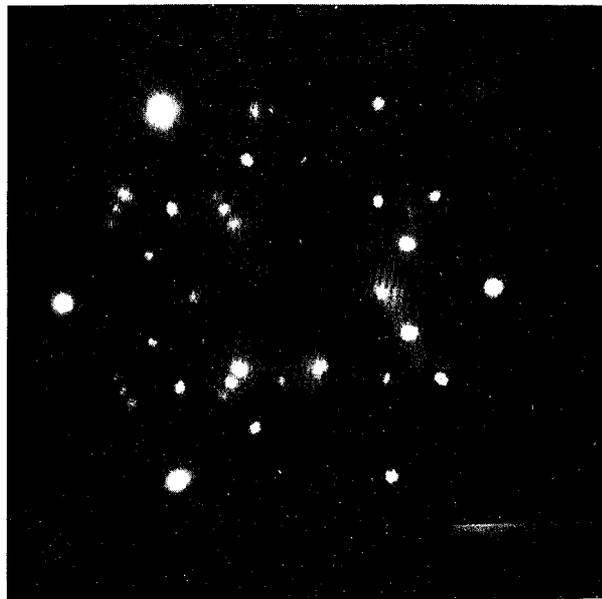
Clichés de DEL:

(A) $E= 89 \text{ eV}$, $T= 350 \text{ K}$, $\theta_{\text{cs}} = 0,17$

(B) $E= 76 \text{ eV}$, $T= 116 \text{ K}$, $\theta_{\text{cs}} = 0,23$



A



B

Figure III. 16

- au gré des expériences faites, et que l'on varie la température d'observation ou le recouvrement, les taches constitutives de la structure $c(4 \times 2)$ évoluent en parallèle, alors que l'on pouvait s'attendre à des différences marquées d'intensité entre les taches attribuables à la structure $p(2 \times 2)$ et les autres.

- surtout, en dessous de 220 K, on a de surcroît une structure incommensurable alignée. Si l'on avait aussi une $p(2 \times 2)$, il faudrait supposer qu'elle coexiste avec cette structure incommensurable. Cela donnerait des arrangements identiques (hexagonaux alignés) avec une différence entre paramètres de plus de 10 % (figure III. 16b) et donc un système hors d'équilibre comme nous n'en avons jamais vu, même par adsorption directe à basse température. Or le recuit ne peut correspondre qu'à une mise à l'équilibre par la diffusion rendue plus facile et la présence de $p(2 \times 2)$ se trouve exclue (d'ailleurs le diagramme de la figure III. 16a peut aussi s'interpréter par la coexistence des structures $p(2 \times 2)$ et $c(4 \times 2)$! Mais l'argument que nous venons de développer permet aussi de rejeter cette hypothèse).

Quoiqu'il en soit, on a après recuit au dessus de 450 K une transformation radicale de la structure de la couche bidimensionnelle Cs/Ni(111) et la coexistence de deux phases. C'est dire que le système obtenu par adsorption directe n'est pas stable (pour $0,17 \leq \theta_{Cs} \leq 0,25$) et c'est poser la question de ce qui régit son réarrangement.

III. 4 - DISCUSSION

L'augmentation du diamètre du halo observé à bas recouvrement montre que le paramètre de la couche adsorbée diminue avec le recouvrement et donc la répulsion césium-césium semble responsable de la mise en ordre des adatoms Cs, au moins à bas recouvrement. Cela rejoint la constatation faite par GERLACH et RHODIN [17] pour l'adsorption du sodium sur Ni(111). Pourtant, à fort recouvrement et pour $T < 300$ K, et la coexistence de deux structures commensurables (" x " + $p(2 \times 2)$, $c(4 \times 2)$ + (SI)) montre qu'il y a aussi d'autres interactions que la répulsion dipolaire. A haute température, curieusement, on observe une structure $p(2 \times 2)$ commensurable pour $\theta_{Cs} \approx 0,20$, alors qu'on s'attendait à des structures incommensurables. En chauffant entre 450 et 600 K, une structure de césium saturée, on constate l'apparition d'une structure commensurable dans un domaine de recouvrement où elle n'a pas été vue par adsorption directe. Cette observation est semblable à celle faite par MODESTI et coll. [32] pour le système K/Ag(001), et elle contredit l'idée d'une répulsion dipolaire dominante.

III. 4. 1 - Interprétation des structures

III. 4. 1. 1 - Structures obtenues à bas recouvrement

La première phase désordonnée observée (augmentation initiale du fond continu de la figure de diffraction) correspond à une distribution au hasard des atomes Cs, où les dipôles sont trop éloignés les uns des autres pour que la répulsion dipôle-dipôle ait une énergie suffisante.

La deuxième phase correspond aux halos dont la variation progressive du diamètre avec le recouvrement est considérée comme une preuve de ce que la mise en ordre est alors gouvernée par les interactions répulsives dipôle-dipôle entre adatoms alcalins. En élevant la température, les halos disparaissent dans le fond continu : c'est alors l'agitation thermique qui l'emporte. Cette phase désordonnée pour Cs/Ni(111) peut être interprétée par l'existence d'une phase fluide ou solide-amorphe [33] (ordre à courte distance) où les interactions répulsives sont dominantes. Chaque atome Cs est localisé sur un site de Ni(111) et séparé de ses proches-voisins par une distance définie par le diamètre du halo. Il n'existe pas d'ordre à grande distance ni d'orientation azimutale bien définie. Des observations semblables ont été faites pour les systèmes : Na/Ni(111) [17], Na/Ru(001) [26,27] et K/Ni(111) [23]. Le halo obtenu pour ce dernier système a été attribué à une phase solide, puisque son diamètre évolue de la même façon à 120 K qu'à 300 K. On peut proposer une occupation sur des sites ternaires (sites de haute coordinence) [17] (figure III. 17).

Une observation bien différente a été faite par ARUGA et coll. [25] pour le système K/Cu(001) à 330 K : un halo dont le diamètre est indépendant du recouvrement. Cela a été interprété par la formation d'îlots bidimensionnels (ordre à courte distance) due à l'existence d'interactions attractives entre les atomes de potassium. Ce halo est vu à relativement fort recouvrement ($\theta_K = 0,18$ à $0,27$) et haute température. Dans ces conditions, seule une analyse fine de l'intensité des taches a permis de le détecter et ces auteurs font remarquer que de tels arrangements peuvent exister, insoupçonnés, dans beaucoup d'autres cas [25].

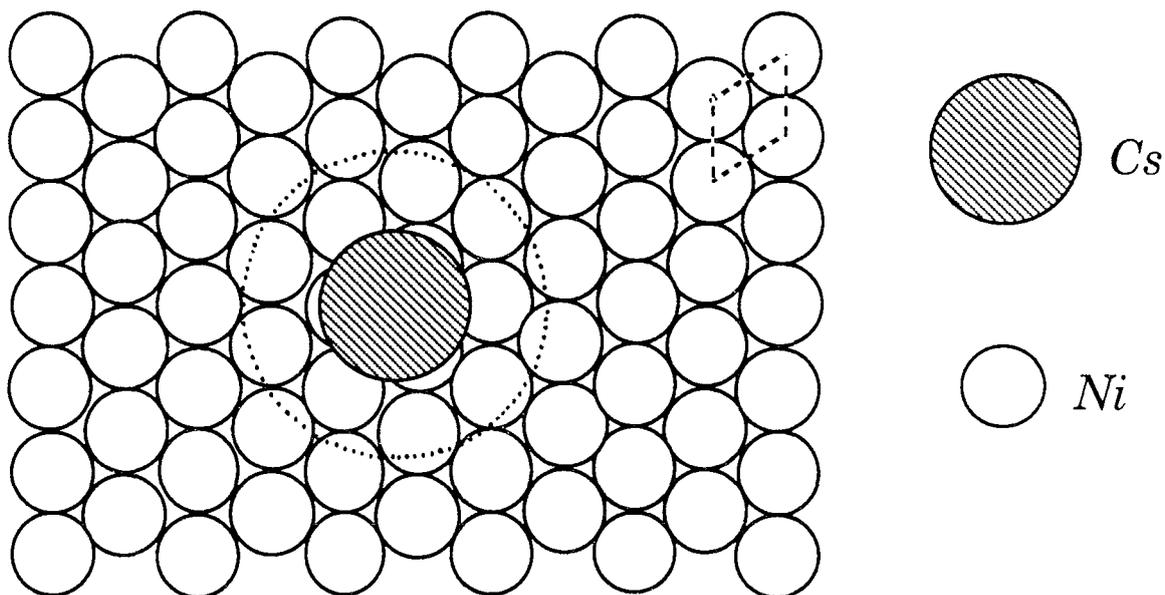


Figure III. 17 : Représentation du réseau réel (halo): cercle de première coordinence

Pour des recouvrements compris entre 0,105 et 0,17, une phase de coexistence apparaît. Elle correspond au début de métallisation de la couche de césium adsorbée [33]. L'équation d'HELMHOLTZ ne s'applique plus pour le calcul des moments dipolaires. Les calculs "auto-cohérents", utilisant la technique de LANG et WILLIAMS indiquent que l'effet d'écran est dû au substrat métallique [34]. Le potentiel électrostatique autour d'un adatome alcalin métallique (césium) est effectif sur une distance de 4 \AA autour de l'adatome qui, de ce fait, a un diamètre effectif d'environ 8 \AA [34]. Le recouvrement correspondant à cet espacement entre adatoms est d'environ 0,10 ce qui correspond bien au recouvrement auquel cette structure commence à apparaître. L'alignement des vecteurs de réseau de césium sur les directions $\langle 10 \rangle$ de Ni est donc dû au potentiel du substrat, et peut être considéré comme un précurseur d'un ordre à grande distance.

La structure incommensurable (SI) qui apparaît pour $\theta_{\text{Cs}} \geq 0,17$ et $T < 220 \text{ K}$ est caractérisée par des répulsions dipolaires dominantes devant l'interaction adsorbat-substrat. La figure III. 18 montre une représentation du réseau réel de cette structure incommensurable avec un arrangement hexagonal des adatoms Cs qui se trouvent placés sur des segments du réseau direct de Ni(111) avec un paramètre de réseau un peu plus grand que deux fois celui de Ni(111). La densité atomique peut aller jusqu'à $4,65 \times 10^{14} \text{ atomes Cs/cm}^2$ ($\theta_{\text{Cs}} = 0,25$).

Pour $T \geq 220 \text{ K}$, cette structure devient floue et désordonnée dans les deux directions radiale et azimutale. Elle est différente de celle vue pour $T < 220 \text{ K}$. Nous l'avons attribuée à l'existence d'un fluide avec désordre rotationnel. Une phase

semblable observée pour Cs/Cu(111) [20] a été interprétée par l'existence d'une phase hexatique qui se produit lors de la fusion d'un solide bidimensionnel.

L'absence des structures commensurables à bas recouvrement, comme c'est le cas de la plus part des systèmes (alcalin/métal non-réfractaire), a été discuté par BAUER [8]. En s'appuyant sur des calculs théoriques récents [7], il attribue cette absence à la faible variation du potentiel de surface (5×10^{-6} meV pour Cs/face(111) non-réfractaire), ce qui indique que les paramètres adsorbat-adsorbat sont principalement déterminées par les interactions interatomiques.

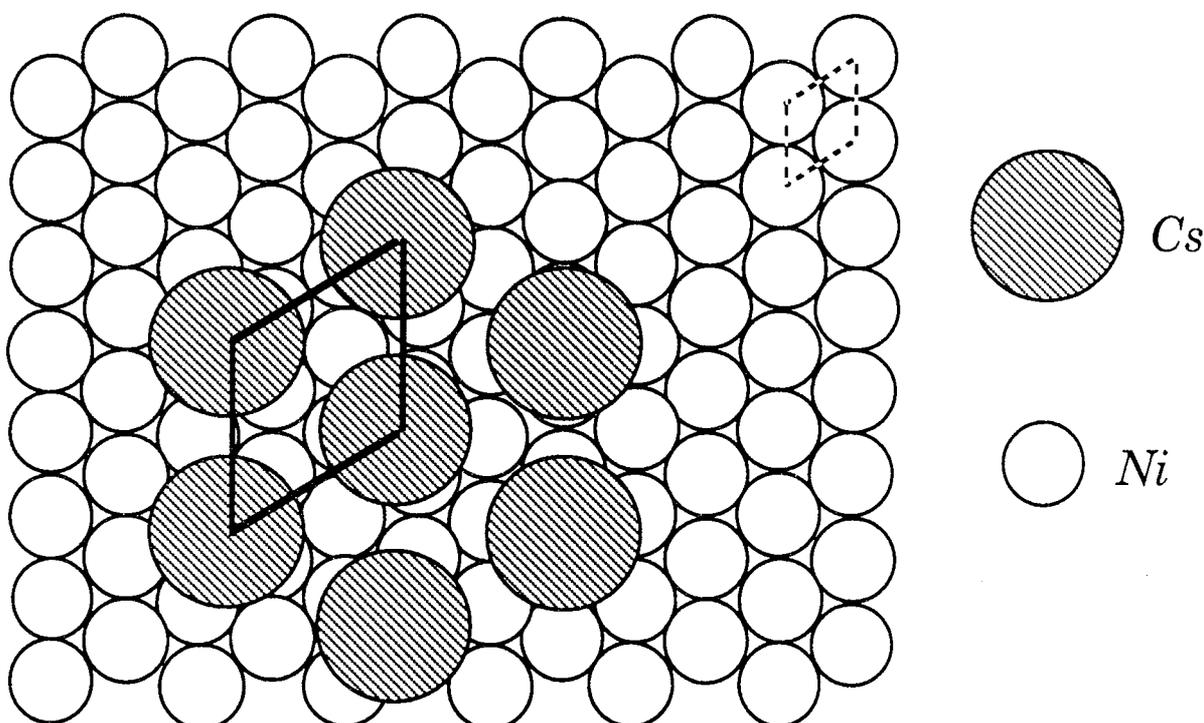


Figure III. 18 : Représentation du réseau réel de la structure incommensurable

III. 4. 1. 2 - Structures obtenues à fort recouvrement

Pour $0,25 \leq \theta_{Cs} \leq 0,26$, et entre 160 K et 260 K deux structures coexistent: $c(4 \times 2)$ et une structure incommensurable (SI). On peut proposer, pour la structure $c(4 \times 2)$, une occupation suivant des domaines $c(4 \times 2)$, en maille centrée (figure III. 19). Cela correspond à un recouvrement de 0,25 ($4,65 \times 10^{14}$ atomes Cs/cm²). Les paramètres de cette structure sont les suivants :

Maille centrée : $a_{Cs} = 4,98 \text{ \AA}^{\circ}$, $b_{Cs} = 9,96 \text{ \AA}^{\circ}$, aire = $42,96 \text{ \AA}^2$

Maille élémentaire : $a_{Cs} = 4,98 \text{ \AA}^{\circ}$, $b_{Cs} = 4,98 \text{ \AA}^{\circ}$, aire = $24,80 \text{ \AA}^2$

Le fait notable que la structure $c(4 \times 2)$ correspond au même recouvrement que la structure $p(2 \times 2)$ (0,25), et que cette structure $c(4 \times 2)$ est accompagnée d'un arrangement aligné incommensurable (SI) qui témoigne, lui, d'un recouvrement inférieur à 0,25: la structure $c(4 \times 2)$ est donc clairement plus stable que la structure $p(2 \times 2)$.

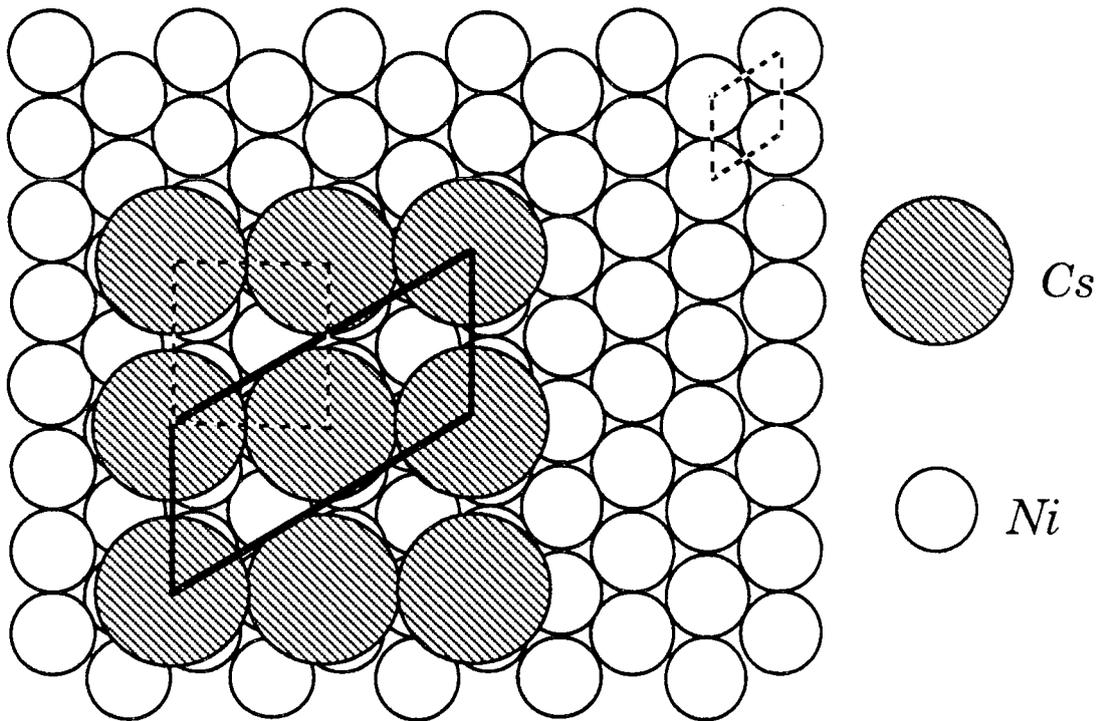


Figure III. 19 : Schéma d'un domaine du réseau réel de la structure $c(4 \times 2)$

Pour $0,26 < \theta_{Cs} \leq 0,285$, et entre 160 K et 260 K deux structures commensurables coexistent : la $p(2 \times 2)$ et une structure notée "x". Un calcul matriciel simple permet de déterminer, à partir de la figure de diffraction, les vecteurs de translation du réseau direct de la structure "x" comme cela a été discuté au paragraphe II. 1. 3. Ainsi ces vecteurs seront donnés par la relation matricielle suivante :

$$\begin{pmatrix} a_{Cs} \\ b_{Cs} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2 & -1 \\ 1 & 3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_{Ni} \\ b_{Ni} \end{pmatrix}$$

Les atomes de césium sont disposés suivant une maille pseudorectangulaire (figure III. 20) avec une densité de $5,31 \times 10^{14}$ atomes Cs/cm² ($\theta_{Cs} = 0,285$). Cet arrangement correspond à deux atomes de césium par maille. Les paramètres de cette maille sont les suivants :

$$a_{Cs} = \sqrt{3}a_{Ni} = 4,31\text{\AA}, \quad b_{Cs} = \sqrt{13}b_{Ni} = 8,98\text{\AA}$$

$$\alpha_{Cs} = 76,1^\circ, \quad \beta_{Cs} = 103,9^\circ$$

$$\text{aire} = 37,57 \text{\AA}^2$$

Comme dans le cas précédent, la structure "x" est accompagnée d'une structure alignée, la $p(2 \times 2)$. C'est la structure "x" qui est la plus dense et pourtant, la plus stable. La coexistence des deux structures indique à nouveau la formation d'îlots bidimensionnels (ordre à courte distance), et donc l'existence d'interactions attractives entre adatoms Cs.

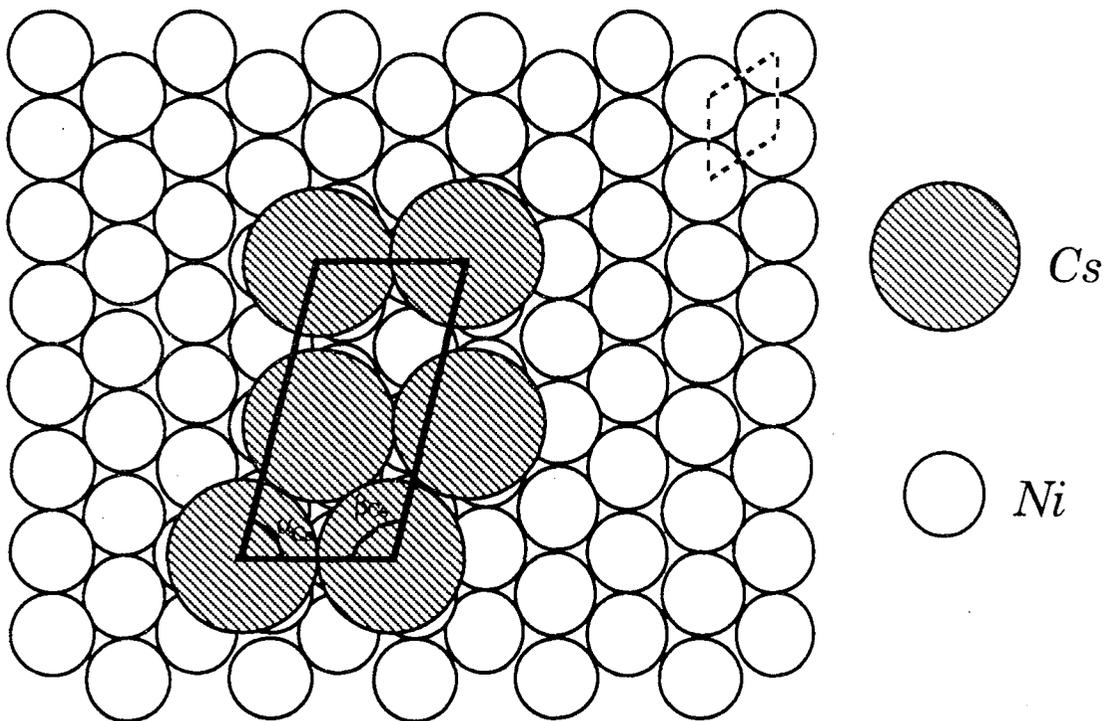


Figure III. 20 : Schéma d'un domaine du réseau réel de la structure "x"

La maille $p(2 \times 2)$ vue entre 300 K et 430 K à fort recouvrement est classique en DEL. Nous avons proposé une occupation sur des sites ternaires avec un arrangement hexagonal de même orientation que le substrat et de densité de $4,65 \times 10^{14}$ atomes Cs/cm² ($\theta_{Cs} = 0,25$). Le paramètre de la maille élémentaire est de l'ordre de $4,98\text{\AA}$ (figure III. 21).

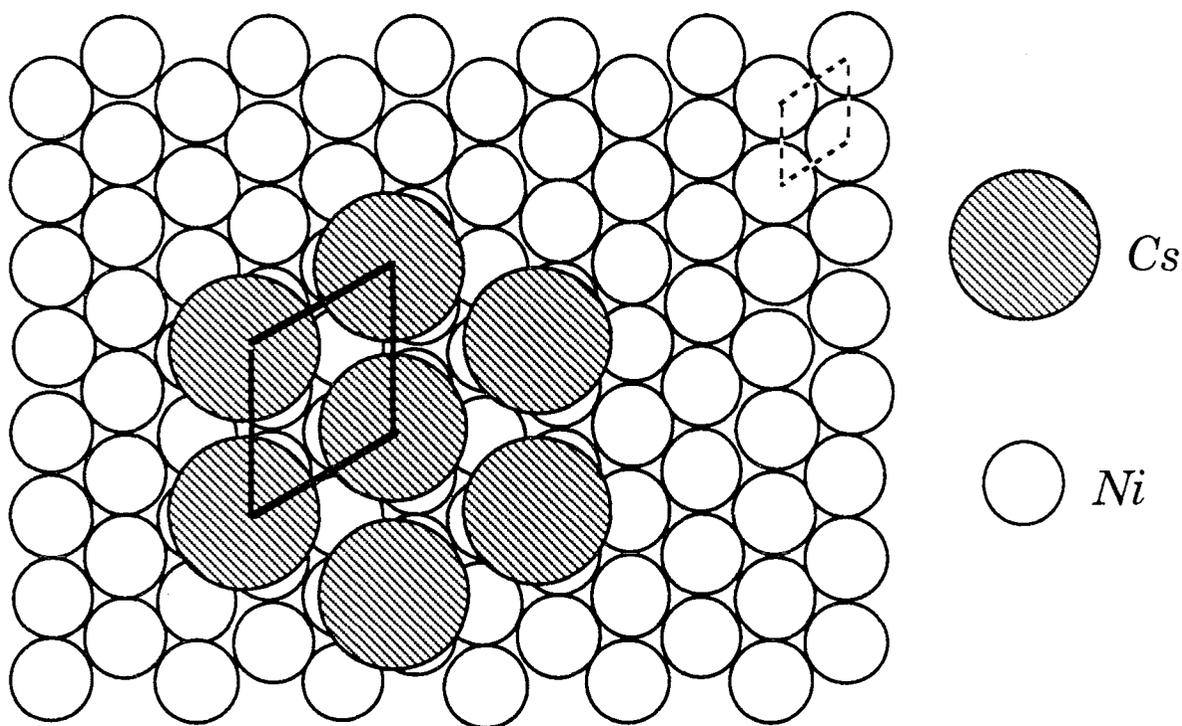


Figure III. 21 : Schéma du réseau réel de la structure $p(2 \times 2)$

La structure incommensurable (SI'), que l'on obtient à 300 K à un recouvrement plus élevé que la $p(2 \times 2)$, correspond à une monocouche saturée. Elle consiste, comme c'est le cas pour la plupart des systèmes alcalin métallique/métal [16,17,20,35-37], en une structure hexagonale avec une compression linéaire des adatoms par rapport à la distance alcalin-alcalin dans le réseau tridimensionnel. La distance moyenne Cs-Cs atteint la valeur de $4,89 \text{ \AA}$ à la saturation, donc une compression d'environ 7 % par rapport au césium massif ($5,23 \text{ \AA}$). Cette valeur peut être comparée à celle obtenue pour Cs/Cu(111) [20], qui est également d'environ 7 %. Une compression beaucoup plus forte a été obtenue pour le système Cs/Ir(100) (24 %) [38,39].

III. 4. 2 - Diagramme de phase

la figure III. 22 montre le diagramme de phase (T, θ_{Cs}) du système Cs/Ni(111) observé par DEL entre 100 et 460 K et du recouvrement nul jusqu'au-delà de la monocouche. La limite entre deux phases différentes est figurée en traits pointillés. La ligne ponctuée montre le début de formation de la seconde couche qui dépend de la température, elle a été construite à partir de la cassure observée sur les courbes SEA (figure III. 4). On note, sur ce diagramme, la succession de dix phases: (1) une phase désordonnée caractérisée par un fond continu, (2) une phase fluide (F1) ou solide-amorphe (SA) caractérisée par des halos, (3) une phase de coexistence caractérisée par le début d'un ordre rotationnel, (4) une phase incommensurable, (5) une phase fluide avec désordre rotationnel (F2), (6) une phase commensurable $p(2 \times 2)$ à 300 K et dans le

domaine de températures supérieures à 300 K où la mise en ordre est favorisée sans qu'il y ait cependant de désorption significative, (7) une phase de structure incommensurable (SI') à 300 K, (8) une phase de coexistence de deux structures: l'une incommensurable et l'autre commensurable $c(4 \times 2)$, (9) une autre phase de coexistence de deux structures commensurables $p(2 \times 2)$ et "x", (10) une phase désordonnée témoignant de la présence d'une seconde couche. Notons une certaine ressemblance de ce diagramme avec celui établi pour K/Ni(111) [23,33] et surtout à bas recouvrement.

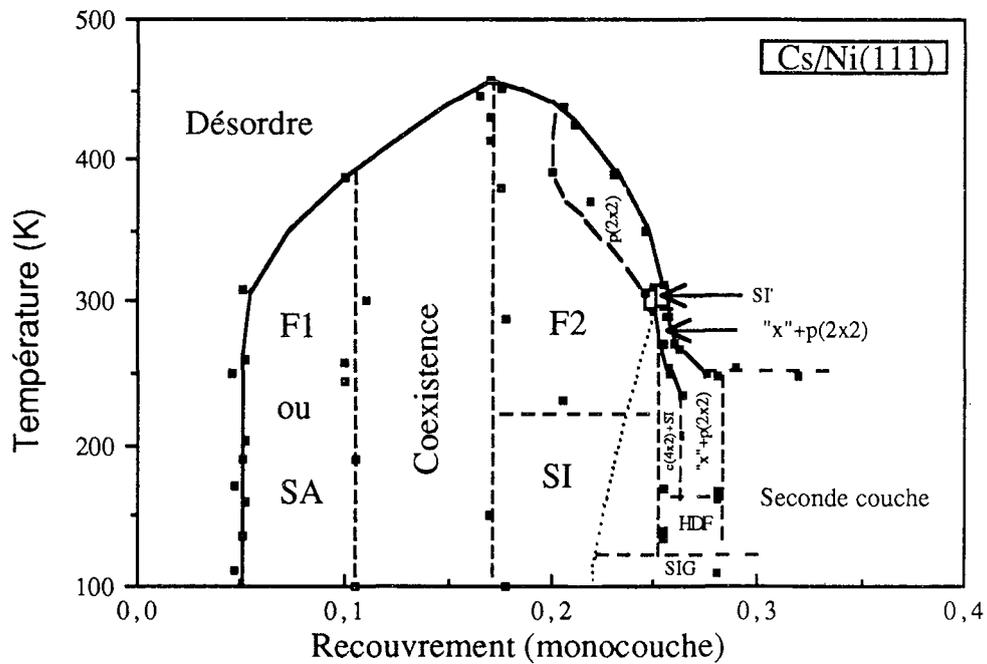


Figure III. 22 : Diagramme de phase du césium sur Ni(111)

F2 : Fluide avec alignement rotationnel

SA : Solide-Amorphe

SI : Structure Incommensurable

F2 : Fluide avec alignement rotationnel

SI' : Structure Incommensurable

HDF : Hexagonal Désordonné et Figé.

SIG : Structure Incommensurable Gelée

III. 4. 3 - Répulsion dipôle-dipôle et variation du potentiel de sortie

Les distances césium-césium ont été mesurées à partir des clichés de diffraction des structures hexagonales alignées (voir figure III. 22, structures : F1 ou SA, coexistence, F2, SI, p(2x2) et SI'). On a supposé que les halos témoignent d'un ordre hexagonal à courte distance [38]. Les mesures ont systématiquement été rapportées aux vecteurs du réseau réciproque du substrat (la distance Ni-Ni étant de $2,49 \text{ \AA}$ [40]). Sur la figure III. 23b on a porté l'inverse du carré de la distance césium-césium (L^{-2}) en fonction du recouvrement. Dans le cas d'une compression progressive de la couche par augmentation du recouvrement (répulsion dipôle-dipôle seule) on s'attend à une proportionnalité entre ces deux grandeurs. L'évolution doit être bien sûr indépendante de l'alcalin choisi. C'est bien ce que l'on observe sur la figure III. 23, où figure aussi les résultats relatifs au potassium/Ni(111) [23].

Pourtant si l'on peut considérer qu'à faible recouvrement, chaque adatome alcalin forme un dipôle, c'est beaucoup moins clair à partir du moment où les zones d'influences [34] entre alcalins se recouvrent: cela a lieu pendant la phase de coexistence (voir paragraphe III. 4. 1 et référence [33]). Ensuite, on ne peut plus définir à proprement parler de dipôles isolés. Pourtant, jusqu'à $\theta_{Cs} \approx 0,25$ et entre 100 et 450 K, le paramètre et le recouvrement (figure III. 23) se comportent très bien comme si la répulsion dipôle-dipôle restait le paramètre dominant de la mise en ordre des couches bidimensionnelles de césium adsorbées sur Ni(111).

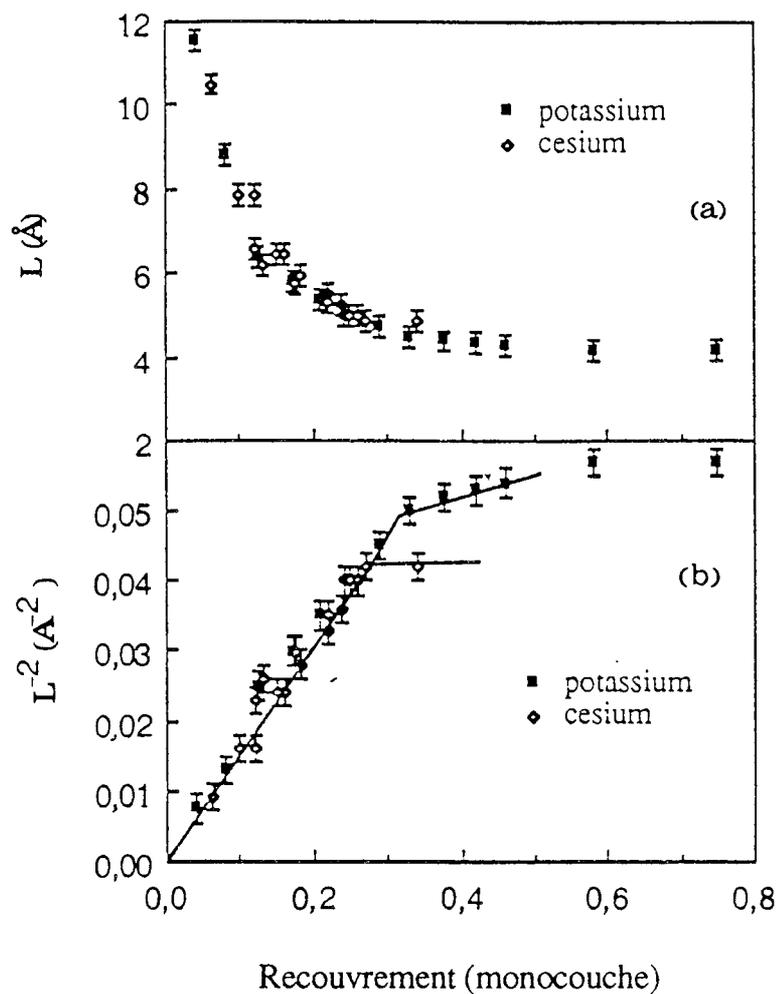


Figure III. 23 : Systèmes K, Cs/Ni(111):

(a) distance alcalin-alcalin en fonction du taux de recouvrement

(b) l'inverse du carré de cette distance

Ce même type d'idée permet de discuter la correspondance structure-variation du potentiel de sortie. La courbe expérimentale donnant le potentiel de sortie en fonction du recouvrement en césium sur Ni(111) a été tracée par TOMMASINI [41]. Elle est reportée sur la figure III. 24.

Le potentiel de sortie ϕ décroît de sa valeur initiale 5,3 eV jusqu'à un minimum de 1,5 eV. Ensuite, il remonte pour atteindre une valeur stable de 2,1 eV qui est

comparable à celle du césium massif, soit 1,8 eV selon HÖLZL et SCHULT [42], soit 2,1 eV pour MICHEALSON [43].

La valeur du dipôle est la même pour chaque adatome et ne dépend pas (ou dépend peu) du recouvrement. Le début de la courbe présente donc une décroissance linéaire de φ en fonction de θ_{Cs} . On peut déduire la valeur du dipôle de cette décroissance. Nous avons trouvé $\mu_0 = 9,7$ D pour Cs/Ni(111), ce qui s'explique bien, que l'on considère que les adatoms sont ou ionisés [44,45] ou polarisés [46,47]. Cette partie de la courbe correspond au désordre manifesté par le fond continu sur les figures de diffraction d'électrons lents.

Les dipôles se rapprochent de plus en plus avec l'augmentation du recouvrement en césium. Chaque dipôle se dépolarise par le champ électrique créé par les dipôles voisins [48], d'où la baisse de φ . Ce comportement est décrit par la partie de la courbe qui descend de 3,2 jusqu'à 1,6 eV. Elle correspond à l'apparition du halo et l'évolution de son diamètre avec le recouvrement en césium. La partie de la courbe qui passe par le minimum (1,6 \rightarrow 1,5 \rightarrow 1,9 eV) coïncide avec la phase de coexistence (halo + désordre rotationnel). Le minimum de φ correspond au moment où l'on a équilibre entre l'augmentation du nombre de dipôles et la diminution du moment dipolaire [48].

Avec l'augmentation du recouvrement, le moment dipolaire et la chaleur de désorption continuent à diminuer, en même temps la couche adsorbée devient progressivement dépolarisée. A la saturation ($\theta_{Cs} > 0,22$ à 100 K), la valeur du potentiel de sortie atteint celle du césium massif, ce qui signifie que la couche de césium a un fort caractère métallique [49]. Cela est décrit par la dernière partie de la courbe qui est formée d'un palier (1,9 \rightarrow 2,1 eV), et correspond à l'apparition d'une phase hexagonale incommensurable.

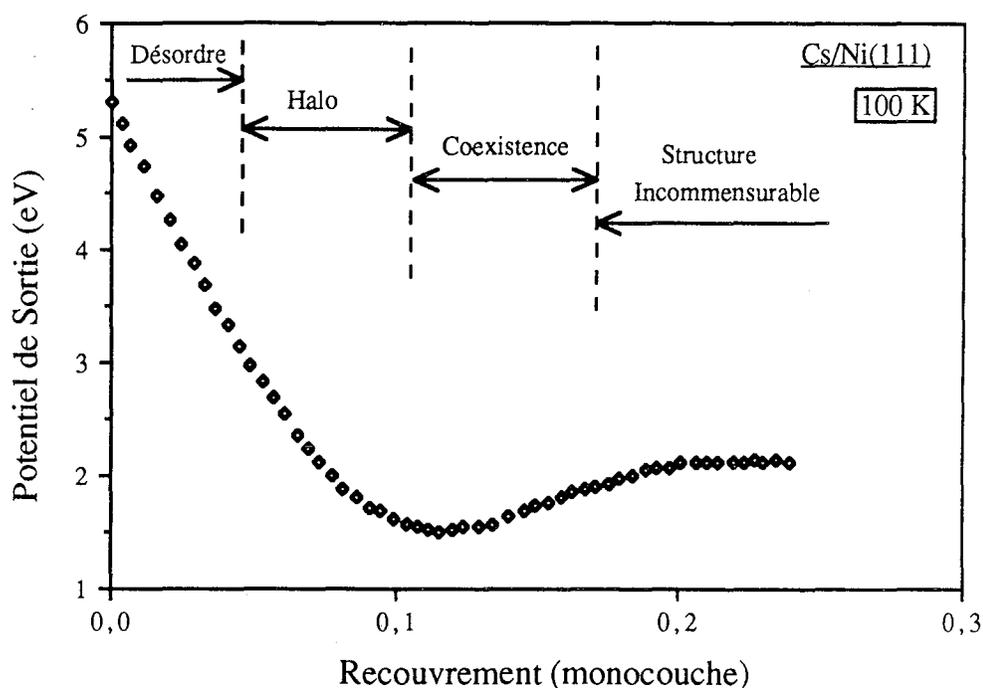


Figure III. 24 : Evolution du potentiel de sortie ϕ d'un dépôt de césium sur Ni(111) avec les structures formées par DEL.

III. 4. 4 - Influence de la diffusion sur la mise en ordre des structures

NAUMOVETS [50] a remarqué que pour qu'il ait formation de structures ordonnées, la température de surface doit être supérieure à une température minimum T_m pour assurer la mobilité des adatoms sur la surface, et inférieure à une température critique T_c de transition ordre-désordre de la structure ordonnée :

$$T_m < T < T_c$$

où il a considéré le carré moyen du déplacement des adatoms sur la surface, $\langle x^2 \rangle = 2Dt$, du même ordre de grandeur que le carré du paramètre de réseau, a , de la surface, où $D = D_0 \exp(-E_d/kT)$ est le coefficient de diffusion, avec $D_0 = a^2 \gamma$ et $\gamma = 10^{13} \text{s}^{-1}$ (fréquence des vibrations thermiques). Il a aussi pris $t = 10 - 100 \text{ s}$.

En effet, à très basse température, la mobilité des adatoms est insuffisante pour permettre l'établissement de structures ordonnées. Pour un recouvrement donné, il n'y a pas de surstructure sur le diagramme de diffraction à cause de la transition ordre-désordre. Une estimation de T_m a été donnée par NAUMOVETS par :

$$T_m \cong \frac{E_d}{30k}$$

A notre connaissance, aucune valeur de E_d n'est publiée pour l'adsorption de métaux alcalins sur Ni(111). Pour des métaux de transition adsorbée sur tungstène, BAUER [8] a montré qu'il existe une relation simple entre E_d et l'énergie de liaison E_l donnée par $E_d = 0,1 E_l$. Ainsi T_m peut s'écrire :

$$T_m \cong \frac{0,1E_l}{30k}$$

Cette approximation semble donner des valeurs raisonnables pour l'adsorption de métaux alcalins sur W(110) lorsqu'on compare les énergies de liaison mesurées [51] aux énergies de diffusion mesurées [12,52]. En supposant qu'une relation analogue peut être appliquée pour l'adsorption de métaux alcalins sur Ni(111), nous avons calculé T_m et nous avons abouti aux valeurs de 70 K, 80 K et 110 K pour Cs, K et Li sur Ni(111) [33] respectivement. Cela montre que la mobilité des adatoms croît avec le numéro atomique, c'est-à-dire : $T_m(\text{Cs}) < T_m(\text{K}) < T_m(\text{Li})$. Ces ordres de grandeur sont en bon accord avec l'apparition des structures ordonnées, observées pour ces systèmes aux basses températures. Cette tendance à l'ordre a aussi été observée aux forts recouvrements pour Cs et K; ainsi des phases figées et désordonnées sont observées jusqu'à 160 K pour le césium (figure III.24) et 210 K pour le potassium [23].

Par ailleurs, nous avons vu que la mise en ordre des structures des couches adsorbées aux faibles recouvrements est une conséquence des répulsions dipôle-dipôle des adatoms alcalins. Lorsque la température de surface est supérieure à T_m , ces interactions produisent des structures définies. Cela se produit lorsque l'énergie de répulsion U_{dip} entre dipôles va être égale ou supérieure à l'énergie thermique kT . Comme le moment dipolaire alcalin-substrat croît avec le numéro atomique de l'alcalin, et l'énergie de répulsion U_{dip} diminue avec la distance moyenne r entre proche-voisins comme $2\mu^2/r^3$ [53], l'énergie U_{dip} de Cs est la plus élevée et celle de Li la plus faible pour une température et une distance r bien déterminées. On s'attend à ce que le début de la mise en ordre s'observe plus tôt pour Cs et K que pour Li : or, à 120 K, on le met en évidence à des recouvrements de $0,045 \pm 0,025$, $0,06 \pm 0,02$ et $0,16 \pm 0,05$ pour Cs, K [33] et Li (chapitre IV, paragraphe IV. 3. 2) respectivement. En utilisant la valeur calculée du moment dipolaire ($\mu_0 = 9,7 \text{ D}$), on trouve $U_{\text{dip}} \approx 2kT$, pour $\theta_{\text{Cs}} = 0,1$ (halo) et $T = 100 \text{ K}$.

III. 4. 5 - Interactions attractives entre éléments alcalins ?

Entre 160 et 260 K et pour $\theta_{Cs} \geq 0,25$, il y a deux domaines où coexistent deux structures: $c(4 \times 2) + SI$ puis " x " + $p(2 \times 2)$. La répulsion dipôle-dipôle, qui ne peut conduire qu'à une structure unique ne domine donc plus la mise en ordre de la couche adsorbée. Observé à fort recouvrement, ceci n'est pas étonnant puisque la notion de dipôle isolé perd son sens dès que l'on atteint la phase de coexistence [référence 34 et paragraphe III. 4. 3]. Cependant, dans la gamme considérée ($T < 300$ K) on a un début de formation de la deuxième couche et le système obtenu, très complexe, doit être analysé avec prudence.

Au dessus de 300 K, la structure $p(2 \times 2)$ est vue à des recouvrements de plus en plus faibles au fur et à mesure que la température augmente, jusqu'à $\theta_{Cs} = 0,20$ à 430 K, alors que la $p(2 \times 2)$ est attendue pour un recouvrement de $\theta_{Cs} = 0,25$. Cela sous-entend qu'une partie de la surface est couverte par une phase de faible densité, de façon à ce que l'ensemble de la surface ait un recouvrement moyen inférieur à 0,25 (il y a donc coexistence de phases). Mais, et l'information est ici très claire puisque tous les atomes sont en première couche, à la coexistence de deux phases s'ajoute la formation d'îlots (le diagramme $p(2 \times 2)$ est bien défini). Il reste que rien ne nous permet de dire ici si la formation d'une $p(2 \times 2)$ commensurable est due à la corrugation du potentiel de surface ou à des interactions attractives (à courte distance) entre adatoms alcalins [32,54].

Les recuits entre 450 et 600 K donnent une information plus complète. En effet, pour $\theta_{Cs} = 0,17$ et au delà, apparaît une structure $c(4 \times 2)$ commensurable accompagnée d'une structure incommensurable (hexagonale, alignée, appelée SI). Deux faits sont à noter:

- dans la structure $c(4 \times 2)$, la distance Cs-Cs la plus courte est de $a\sqrt{3}$ (a : distance entre proches voisins du nickel) soit $4,31 \text{ \AA}$ (figure III. 19). Cela donne une compression de 18 % par rapport à cette même distance - $5,23 \text{ \AA}$ - dans le césium 3D. Ce taux de compression est beaucoup plus important que celui que l'on aurait avec, par exemple, une structure $p(2 \times 2)$, sans mettre en jeu des sites de symétrie différente (comparer les figures III. 19 et III. 21).

- la structure SI alignée a un paramètre qui n'est dilaté que de ~ 10 % par rapport à la structure $p(2 \times 2)$ (voir figure III. 18). Cela correspond à $\theta_{Cs} \approx 0,20$ et ne peut donc pas compenser le peuplement des zones de forte densité ($c(4 \times 2)$: $\theta_{Cs} = 0,25$) par rapport à la densité moyenne ($\theta_{Cs} = 0,17$ au minimum); cette structure SI est donc elle-même une structure comprimée par rapport à la densité moyenne.

Il est clair que si la corrugation du potentiel de surface joue un rôle (coexistences de deux structures dans différents domaines), elle n'est pas le paramètre

dominant de la mise en ordre, puisque l'on a une structure incommensurable comprimée (SI) et une distance entre proches voisins étonnamment raccourcie dans le cas de la structure la plus dense ($c(4 \times 2)$). C'est dire que le système stable $c(4 \times 2) + SI$ que l'on observe dans la gamme de recouvrement $0,17 \leq \theta_{Cs} \leq 0,23$ après chauffage se met en place sous l'effet d'interactions attractives comme celles qui ont déjà été vues dans quelques cas expérimentaux: K/Cu(100) [25, 54], K et Cs/graphite [55] et K/Ag(100) [32].

En adsorbant du potassium sur Cu(100), ARUGA et coll. [25,54] ont obtenu un halo dont le diamètre ne change pas avec le recouvrement en potassium et qui a été attribué à une phase où les adatoms K sont devenus presque neutres. A cause de ce changement "ion→neutre" et la réduction des distances interatomiques moyennes K-K, l'interaction attractive, due au chevauchement des fonctions d'onde entre adatoms voisins, devient grande tandis que l'interaction répulsive devient négligeable, ce qui conduit à la condensation [54]. Les adatoms K, formant cette condensation "en amas" (clusters), sont donc ordonnés à courte distance mais désordonnés azimutalement. Cette phase condensée a été appelée "2D liquide" ou "2D amorphe-solide"[54].

MODESTI et coll. [32] ont suivi le dépôt de potassium sur Ag(001) par photoémission des niveaux de cœur. A 90 K, ils voient un glissement progressif vers les basses énergies de liaison des pics K 2p quand le recouvrement en potassium augmente. Cette évolution est classique et est attribuée - dépolérisation ou transition ion→métal - à une augmentation de la densité électronique autour de l'adatom alcalin. Mais à 220 K, par adsorption directe ou par recuit, apparaît à $\theta_K = 0,20$ un pic qui conserve la même énergie de liaison jusqu'à la saturation de la première couche, à $\theta_K = 0,50$. Une telle observation est proche de ce que nous voyons, c'est-à-dire une structure bien définie sur un large domaine de recouvrement: une telle structure suppose un ordre local bien défini et donc une énergie de liaison des niveaux de cœur constante. De plus, comme MODESTI et coll. [32], nous obtenons aux basses températures une couverture métastable que l'on transforme par un recuit.

Par contre, jusqu'à $\theta_{Cs} = 0,12$, l'arrangement vu à basse température, dès 100 K (le halo puis le début de coexistence halo + ordre azimutal) est bien une situation à l'équilibre que l'on retrouve après chauffage à 700 K (sous-paragraphe III. 3. 2. 1). C'est donc qu'à bas recouvrement ce sont bien les interactions répulsives dipôle-dipôle qui dominent la mise en ordre bidimensionnelle. Au delà, la structure stable est obtenue soit par chauffage (>450 K) soit par compression (le système $c(4 \times 2) + SI$ est aussi observé en dessous de 300 K pour $\theta_{Cs} \geq 0,25$).

Selon MODESTI et coll. [32], la transition métastable→stable se fait lorsque l'on arrive à franchir la barrière d'activation au delà de laquelle les interactions attractives alcalin-alcalin à courte distance l'emportent sur la répulsion électrostatique

à longue distance. On conçoit que l'on puisse franchir cette barrière en augmentant la pression bidimensionnelle soit par une plus forte concentration soit par une plus forte température. La frontière entre les deux régimes - répulsion dominante pour $\theta_{Cs} \leq 0,12$ et attraction dominante pour $\theta_{Cs} \geq 0,17$ - n'a pas été explorée avec précision. Il est cependant évident qu'elle coïncide avec le domaine où les adatoms cessent d'être isolés (recouvrement des zones d'influence électrostatique [34] et commencent à former un ordre à longue distance ($\theta_{Cs} = 0,17$)).

III.5 - CONCLUSION

Le système Cs/Ni(111) réunit les deux modes d'interactions latérales que l'on rencontre dans les arrangements à deux dimensions de métaux alcalins :

- à bas recouvrement $\theta_{Cs} \leq 0,12$, la mise en ordre est gérée par des interactions dipôle-dipôle répulsives et la distance entre proches voisins se comprime progressivement au fur et à mesure que le recouvrement s'accroît. L'inverse du carré du paramètre L^{-2} et le recouvrement θ_{Cs} sont liés par une loi de simple proportionnalité. Ce comportement correspond à l'image communément admise pour la mise en ordre 2D des alcalins.

- au-dessus de $\theta_{Cs} = 0,17$, on a une structure stable ($c(4 \times 2) + SI$), indépendante du recouvrement, qui correspond à la formation d'îlots bidimensionnels comprimés stabilisés par des interactions attractives à courte distance entre éléments alcalins. Ce second comportement a été beaucoup plus rarement observé [25, 32, 54, 55].

Surtout aux forts recouvrements, nous montrons qu'il y a une transition métastable \rightarrow stable obtenue soit par chauffage soit par augmentation de la concentration ("sursaturation"). Le système étudié offre ainsi un cas - le seul? - où l'on met en évidence, à recouvrement croissant, le passage entre interactions répulsives ($L^{-2} \propto \theta_{Cs}$) et interactions attractives.

Mais l'ordre bidimensionnel dépend d'un troisième paramètre, la corrugation du substrat, qui est sans doute à l'origine de la coexistence des phases $c(4 \times 2)$ et SI et de la formation d'îlots $p(2 \times 2)$ jusqu'à 430 K. En outre, même si l'on conclut, comme les auteurs cités [25, 32, 54, 55], à l'existence d'interactions attractives à courte distance, celles-ci n'ont pas encore été approchées par le calcul et leur origine physique n'est pas connue.

REFERENCES

- [1] K. WANDEL, T,
in: H.P. BONZEL, A.M. BRADSHAW, G. ERTL, (eds.), Physics and Chemistry of Alkali Metal Adsorption (Elsevier Science Publishers B.V., 1989) 25.
- [2] M.A. VAN HOVE, S.Y. TONG et N. STONER,
Surface. Sci. 54 (1976) 259.
- [3] B.A. HUTCHINS, T.N. RHODIN et J.E. DEMUTH,
Surface Sci. 54 (1976) 419.
- [4] J.E. DEMUTH, D.W. JEPSEN et P.M. MARCUS,
J.Phys. C8 (1975) L25.
- [5] S. ANDERSSON et J.B. PENDRY,
Solid State Comm. 16 (1975) 563.
- [6] N.V. SMITH, H.H. FARRELL, M.M. TRAUM, D.P. WOODRUFF,
D. NORMAN, M.S. WOOLFSON et B.W. HOLLAND,
Phys. Rev. B21 (1980) 3119.
- [7] L.M. KAHN et S.C. YING,
Surface Sci. 59 (1976) 333.
- [8] E. BAUER,
in: D.A. KING et D.P. WOODRUFF, (eds.), The Chemical Physics of Solid Surfaces and Heterogeneous Catalysis Vol.3: Chemisorption Systems, (Elsevier, Amsterdam, 1984) 1.
- [9] G. BESOLD, TH. SCHAFFROTH, K. HEINZ, G. SCHMIDT et K. MÜLLER,
Surface Sci. 189/190 (1987) 252.
- [10] P. DOLLE, M. TOMMASINI et J. JUPILLE,
Surface Sci. 211/212 (1989) 904.
- [11] T.A. CALLCOTT and A.V. MAC RAE,
Phys. Rev. 178 (1969) 966.

- [12] A.T. LOBURETS, A.G. NAUMOVETS et YU S. VEDULA,
Surface Sci. 120 (1982) 347.
- [13] S.D. PARKER,
Surface Sci. 157 (1985) 261.
- [14] J. COUSTY, C.A. PAPAGEORGOPOULOS et R. RIWAN,
Surface Sci. 223 (1989) 479.
- [15] E.L. GARFUNKEL et G.A. SOMORJAI,
Surface Sci. 115 (1982) 441.
- [16] G. PIRUG et H.P. BONZEL,
Surface Sci. 194 (1988) 159.
- [17] R.L. GERLACH et T.N. RHODIN,
Surface Sci. 17 (1969) 32.
- [18] R.L. GERLACH et T.N. RHODIN,
Surface Sci. 19 (1970) 403.
- [19] R.H. DE PAOLA, J. HBREK et F.M. HOFFMANN
J. Chem. Phys. 82 (1985) 2484.
- [20] W.C. FAN et A. IGNATIEV,
J. Vac.Sci. Technol. A6 (3) (1988) 735.
- [21] W.C. FAN et A. IGNATIEV,
Phys. Rev. B 37 (1988) 5274.
- [22] J. COUSTY, R. RIWAN et P. SOUKIASSIAN,
Surface Sci. 152/153 (1985) 297.
- [23] S. CHANDAVARKAR et R.D. DIEHL,
Phys. Rev. B 38 (1988) 12112.
- [24] J. COUSTY et R. RIWAN,
Surface Sci. 204 (1988) 45.

- [25] T. ARUGA, H. TOCHIHARA et Y. MURATA,
Surface Sci. 158 (1985) 490.
- [26] D.L. DOERING et S. SEMANCIK,
Surface Sci. 129 (1983) 177.
- [27] D.L. DOERING et SEMANCIK,
Phys. Rev. Letters 53 (1984) 66.
- [28] D.L. DOERING et S. SEMANCIK,
Surface Sci. 175 (1986) L730.
- [29] A.D. NOVACO et J.P. McTAGUE,
Phys. Rev. Letters 38 (1977) 1286.
- [30] J.P. McTAGUE et A.D. NOVACO,
Phys. Rev. B 19 (1979) 5299.
- [31] T. ARUGA, H. TOCHIHARA et Y. MURATA,
Phys. Rev. 52 (1984) 1794.
- [32] S. MODESTI, C.T. CHEN, Y. MA, G. MEIGS, P. RUDOLF et F. SETTE,
Phys. Rev. B 42 (1990) 5381.
- [33] S. CHANDEVARKAR , R.D. DIEHL, A. FAKÉ et J. JUPILLE,
Surface Sci. 211/212 (1989) 432.
- [34] N.D. LANG, S. HOLLOWAY et J.K. NØRSKOV,
Surface Sci. 150 (1985) 24.
- [35] H.P BONZEL,
Surface Sci.Reports 8 (1987) 43.
- [36] A.G. FEDORUS et A.G. NAUMOVETS,
Surface Sci. 21 (1970) 426.
- [37] P. AKHTER et J.A. VENABLES,
Surface Sci. 102 (1981) L41.

- [38] K. MÜLLER, G. BESOLD et K. HEINZ,
in: H.P. BONZEL, A.M. BRADSHAW, G. ERTL (eds.), *Physics and Chemistry of Alkali Metal Adsorption* (Elsevier Science Publishers B.V., 1989) 65.
- [39] K. MÜLLER, E. LANG, H. ENDRISS et K. HEINZ,
Appl. surface Sci. 11/12 (1982) 625.
- [40] R.W. WYCKOFF,
Crystal Structures, 2nd ed. (Wiley, New York, 1963), VOL. 1.
- [41] M. TOMMASINI,
DEA, NANCY, 1989.
- [42] J. HÖLZL et F.K. SCHULT,
in: *Solid Surface Physics Springer Tracts in Modern Physics*, Vol. 85 (Springer, Berlin, 1979) p. 87
- [43] H.B. MICHEALSON,
J. App. Phys. 48 (1977) 4731.
- [44] RU-QUIAN WU, KAI-LAI CHEN, DING-SHEN WANG et NING WANG,
Phys. Rev. B 38 (1988) 3180.
- [45] E.L. GURNEY,
Phys. Rev. 47 (1935) 479.
- [46] H. ISHIDA,
Phys. Rev. B 38 (1988) 8006.
- [47] E. WIMMER, A.J. FREEMAN, M. WEINERT, H. KRAKAUER, J.R. HISKES et
A.M. KARO,
Phys. Rev. Lett. 48 (1982) 1128.
- [48] I. LANGMUIR,
J. Am. Chem. Soc., 54 (1932) 2798.
- [49] J. HRBEK,
Surface Sci. 164 (1985) 139.

- [50] A.G. NAUMOVETS,
Soviet Sci. Rev. A (Phys.) 5 (1984) 443.
- [51] A. HURKMANS, E.G. OVERBOSCH et J. LOS,
Surface Sci. 59 (1976) 488.
- [52] R. MORIN,
Surface Sci. 155 (1985) 187.
- [53] A.G. NAUMOVETS,
in: J. KOUKAL, (ed.) Physics of Solid Surfaces, 1984 (Elsevier, Amsterdam, 1985) 41
- [54] T. ARUGA, H. TOCHIHARA et Y. MURATA,
Surface Sci. 175 (1986) L725.
- [55] Z.P. HU, N.J. WU et A. IGNATIEV,
Phys. Rev. B 33 (1986) 7683.

CHAPITRE IV

ADSORPTION DU LITHIUM SUR Ni(111)

P L A N

IV. 1 - INTRODUCTION	88
IV. 2 - RESULTATS D'ANALYSE PAR SEA	88
IV. 2. 1 - Spectre Auger du système Li/Ni(111)	88
IV. 2. 2 - Evolution du spectre Auger en fonction du temps	90
IV. 2. 3 - Détermination du taux de recouvrement	99
IV. 3 - RESULTATS D'ANALYSE PAR DEL	100
IV. 3. 1 - Diagrammes de diffraction obtenus à diverses températures	100
IV. 3. 2 - Diagramme de phase	112
IV. 4 - DISCUSSION	113
IV. 4. 1 - La métallisation de la couche adsorbée de lithium	113
IV. 4. 2 - Une succession de structures commensurables	114
IV. 5 - CONCLUSION	117
REFERENCES	118

IV. 1 - INTRODUCTION

Les dépôts de lithium sur des surfaces métalliques ont été assez rarement étudiés. Cet élément a en effet la réputation de se dissoudre avec aisance dans les réseaux métalliques [1]. Son diamètre (3 \AA [2]), quoique plus faible que celui des autres éléments alcalins (le diamètre de l'atome de césium est de $5,24 \text{ \AA}$ [2]), reste pourtant grand devant les distances interatomiques usuelles ($2,49 \text{ \AA}$ pour le nickel). De plus, il a une très faible section efficace de photoionisation (un ordre de grandeur en dessous du carbone pour le niveau $1s$ [3]), ce qui le rend bien peu tentant pour de nombreux expérimentateurs.

Cependant, quelques études structurales ont été faites. Elles concernent les systèmes $\text{Li/W}(110)$ [4], $\text{Li/Ru}(0001)$ [5] et $\text{Li/Al}(111)$ [6]. Cela a conduit à une des premières observations d'un phénomène dit d'épitaxie rotationnelle pour un système métal alcalin/métal. Un tel phénomène avait déjà été observé dans le cas de $\text{Na/Ru}(0001)$ [7, 8] et, avant cela, dans le cas de Ne et Ar/graphite [9, 10]. Il avait été prévu théoriquement par NOVACO et McTAGUE [11,12]. De façon très descriptive, il signifie, qu'une couche rigide, qui n'est plus en situation commensurable, minimise son énergie d'interaction avec le substrat en s'orientant hors des directions de haute symétrie.

Dans ce qui précède, DOERING et SEMANCIK [5] étaient intéressés par deux particularités du système Li/substrat : la plus faible répulsion dipôle-dipôle (qui est due à la plus faible ionisation ou polarisation relative du lithium et au plus grand effet de l'écrantage par le substrat du dipôle créé, résultat du "petit" diamètre de l'élément) et la plus forte influence possible de la corrugation du substrat sur la mise en ordre (à nouveau un effet de la "petitesse" du diamètre de l'élément). Ce sont ces mêmes raisons qui nous conduisent à étudier l'adsorption du lithium sur $\text{Ni}(111)$.

IV. 2 - RESULTATS D'ANALYSE PAR SEA

IV. 2. 1 - Spectres Auger du système $\text{Li/Ni}(111)$

Le spectre Auger caractéristique de la surface de nickel recouverte d'une monocouche de césium est présenté sur la figure IV. 1 (la monocouche sera définie plus loin). Ce spectre est bien celui d'une surface libre de toutes impuretés. L'énergie de transition Auger du lithium (52 eV) est en parfait accord avec ce qu'ont obtenu PARKER et RHEAD pour le système $\text{Li/Ag}(111)$ [13]. Cela correspond bien, aussi, à l'énergie de $51,8 \text{ eV}$ calculée par COGHLAN et CLAUSING [14] à l'aide de la méthode de CHUNG et JENKINS [15].

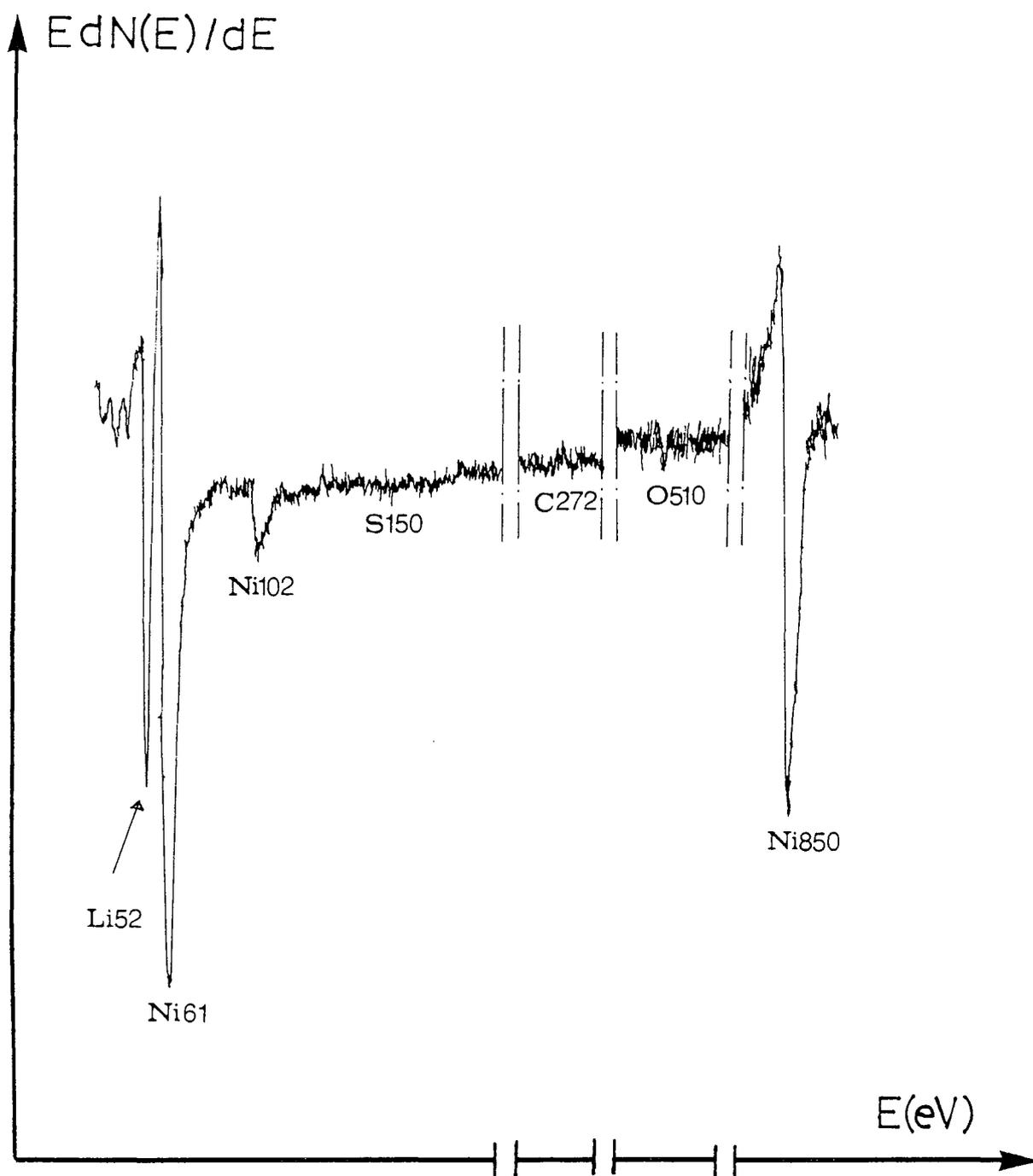


Figure IV. 1: Spectre Auger d'une surface de Ni(111) après exposition au lithium à 300 K

Le spectre caractéristique du lithium oxydé est dominé par une transition à 41 eV [13,16]. Un tel déplacement en énergie entre le métal pur et l'oxydé est habituel pour les transitions Auger mettant en jeu des niveaux de valence, dans le cas des métaux très électropositifs. La moindre disponibilité des électrons de valence du cation vis-à-vis des transitions intra-atomiques augmente fortement la probabilité des transitions interatomiques (niveau de cœur du métal → niveau de valence de l'oxygène). La transition analysée ici est du type KVV : si l'on considère que le niveau de valence du métal est au voisinage du niveau de Fermi tandis que celui de l'oxygène est à 5-6 eV au-dessous comme pour l'oxyde de lithium [13,16], on s'attend à un déplacement de 10-12 eV vers les basses énergies cinétiques pour la transition Auger correspondante. C'est bien ce que l'on observe (le déplacement est en fait de 11 eV [13]). Il est à noter que le spectre tabulé par DAVIS et coll. [17], qui est utilisé de façon courante, a été pris à partir de LiF : il correspond à un état ionique du lithium et la transition principale apparaît à 43 eV.

La formation de ce pic a été soigneusement évitée tout au long du travail présenté ici, en même temps que, bien sûr, la croissance d'un pic KLL de l'oxygène. Cela nous a contraint à réduire le nombre d'expositions à la source de lithium au cours d'une même expérience. Cette source est en effet fortement chauffée lors du dépôt et, malgré un dégazage préalable soigneux, il s'avère qu'elle introduit une pollution visible après 5 ou 6 dépôt (chaque dépôt durant à peu près une minute).

IV. 2. 2 - Evolution du spectre Auger en fonction du temps

Les figures IV. 2 montrent l'évolution, en fonction du temps d'exposition, des hauteurs pic à pic des signaux Auger du nickel - situés vers 61 et 850 eV et correspondant aux transitions $M_{2,3}M_{4,5}M_{4,5}$ et $L_3M_{4,5}M_{4,5}$ - et du lithium situé vers 52 eV et correspondant à la transition KVV. Ces courbes présentent une augmentation initiale linéaire des hauteurs pic à pic, suivi par un intervalle noté cc' dans lequel cette croissance est très ralentie en ce qui concerne les signaux provenant du lithium. Pour des temps d'exposition plus longs, la croissance du pic du lithium redevient plus rapide.

Les courbes de la figure IV. 3 montrent la variation des hauteurs pic à pic des signaux Auger du nickel tracés en fonction de la hauteur pic à pic de lithium, ce qui devrait nous permettre de repérer le point où la deuxième couche commence à se former. Après une première partie linéaire, la courbe obtenue se casse très brutalement au point c déjà défini sur les courbes de la figure IV. 2, et reprend une évolution plus douce au point c'. Une cassure brutale de la courbe a aussi été observée pour le système Li/GaAs(100)

[18]. Les points c et c' correspondent à des valeurs précises du rapport $\frac{hLi_{52}}{hNi_{61}}$ - soit à 0,48 et

0,70, à cinq pour cent près d'une mesure à l'autre. Dans les limites de cette précision, ces valeurs ne dépendent pas de la température entre 100 et 300 K. Doit-on conclure ici que la deuxième couche apparaît au point c ?

La figure IV. 4 compare le spectre Auger du nickel propre à ceux obtenus par dépôt de lithium à $T = 290 \pm 5$ K avec des taux de recouvrement croissants. Notons que le spectre Auger du nickel propre présente un petit pic à 51,5 eV. L'adsorption se manifeste par l'apparition et la croissance du signal du lithium qui apparaît d'abord à 51,5 eV (pic s). Au fur et à mesure que le recouvrement augmente, ce pic se déplace vers des

énergies décroissantes jusqu'à une valeur de 50 eV pour $\frac{hLi_{52}}{hNi_{61}} = 0,58$. Il disparaît au-

delà de $\frac{hLi_{52}}{hNi_{61}} = 0,76$. Un second pic s' naît pour $\frac{hLi_{52}}{hNi_{61}} = 0,37$ (à 52 eV) et prend peu à peu

le pas sur le premier. A plus fort recouvrement, ce pic glisse vers les hautes énergies

cinétiques (53 eV pour $\frac{hLi_{52}}{hNi_{61}} = 1,12$). Le tableau IV résume l'évolution de ces deux pics et

leurs déplacements en énergie. La structure vue à 42 eV appartient au nickel (voir figure IV. 4a) et a tendance à s'effacer au fur et à mesure que le recouvrement θ_{Li} croît: cela exclue toute formation de liaison Li-O en quantité sensible.

Quelle est l'origine de s' ? Si le lithium se dissolvait dans le nickel, les signaux Auger du substrat (et surtout Ni_{61} , très sensible à la surface) ne continueraient pas à évoluer de façon régulière avec le temps (~ la quantité déposée) comme on le voit sur les figures (IV. 2a et IV. 2b). Ils marqueraient un palier très net [1] tout comme le fait le signal Auger relatif à l'alcalin à partir du point c. L'apparition d'un deuxième pic Auger s' et la croissance simultanée de s et s' explique en fait très bien pourquoi l'on a un palier dans l'augmentation de la hauteur pic à pic de Li_{52} : La hauteur pic à pic n'évolue pas mais l'aire du pic intégré augmenterait sans doute.

Le pic s' pourrait provenir d'une deuxième couche. En déposant du lithium sur Ru(0001), SHAM et coll. [19] voient apparaître trois niveaux Li 1s, qui sont attribués en suivant les énergies de liaison croissantes à l'interface avec le substrat, à la surface du film de Li et au volume de ce film. Le premier pic glisse par ailleurs de plus de 1 eV vers les basses énergies de liaison pendant la formation du composé tridimensionnel. La succession de s, s' et le fort déplacement final du pic devenu unique rappelle cela. Mais on peut faire plusieurs objections :

- Si s et s' correspondent à la coexistence de la première et de la deuxième couche, la disparition de s (le point c') doit signifier que la seconde couche est

maintenant complète. Mais la durée, pendant laquelle le palier cc' est observé, est nettement inférieure à la durée de la montée initiale linéaire (jusqu'à c : et là, la linéarité de Li_{52} rapporté à Ni_{61} montre bien qu'on assiste au complètement d'une monocouche).

- Pendant la montée initiale linéaire, le rapport $\frac{hLi_{52}}{hNi_{61}}$ peut être aisément

étalonné grâce à la formation d'une structure $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ ($\theta_{Li} = 0,33$) à taches très fines dans un étroit domaine de recouvrement (voir paragraphe IV. 3. 2). c correspond dans ces conditions à $\theta_{Li} = 0,59$ soit une distance Li-Li de $3,24 \text{ \AA}$. Or, dans le cas du césium et du potassium sur Ni(111) [20], même à 100 K, le remplissage de la seconde couche ne commence que lorsque l'on a des distances alcalin-alcalin de $5,31 \text{ \AA}$ (Cs, $\theta_{Cs} = 0,22$) et $4,47 \text{ \AA}$ ($\theta_K = 0,31$), c'est-à-dire des distances inférieures ou égales à celles que l'on a dans le solide : $5,31 \text{ \AA}$ (Cs) et $4,54 \text{ \AA}$ (K) [2]. La distance Li-Li dans le solide est de $3,04 \text{ \AA}$, ce qui conduit à $\theta_{Li} = 0,67$.

Cette dernière valeur est très proche du recouvrement trouvé en c' ($\theta_{Li} = 0,70$). Il est logique de conclure que les deux pics du lithium correspondent à deux modes de recouvrement à l'intérieur de la monocouche et que l'on bascule de s à s' par une augmentation assez faible du recouvrement. C'est alors le retour à l'unicité du mode d'adsorption (le point c') et le fort déplacement en énergie cinétique qui s'ensuit et qui témoigne du début de la formation de la deuxième couche que nous localisons donc en c' ($\theta_{Li} = 0,70$).

Une autre structure notée p (47,5 à 46 eV) croît avec le recouvrement en lithium. PARKER et RHEAD la signalent à 46 eV [1, 13] et estiment qu'elle est induite par le lithium ou due à une interaction avec le substrat. Cette dernière explication est peu probable puisque la structure considérée est vue à la même énergie sur Ag(111) et Ni(111) alors que les substrats ont des bandes de valence très différentes. En fait, la croissance de p suit celle de s' . Nous la supposons due à un plasmon : cela est cohérent avec le fait que s' est associé au mode d'adsorption de la couche à haut recouvrement. La variation de l'énergie de ce plasmon (4,5 eV sur la figure IV. 4f et 6 eV sur la figure IV. 4i) peut s'expliquer par le passage de la monocouche au contact avec le substrat à la construction du tridimensionnel. La valeur maximum atteinte n'est pas déraisonnable si on la compare aux valeurs trouvées sur le césium, le rubidium, le potassium et le sodium massifs [21] : 2,1 eV, 2,5 eV, 2,7 eV et 3,8 eV (ces valeurs sont d'ailleurs attribuées à des plasmons de surface).

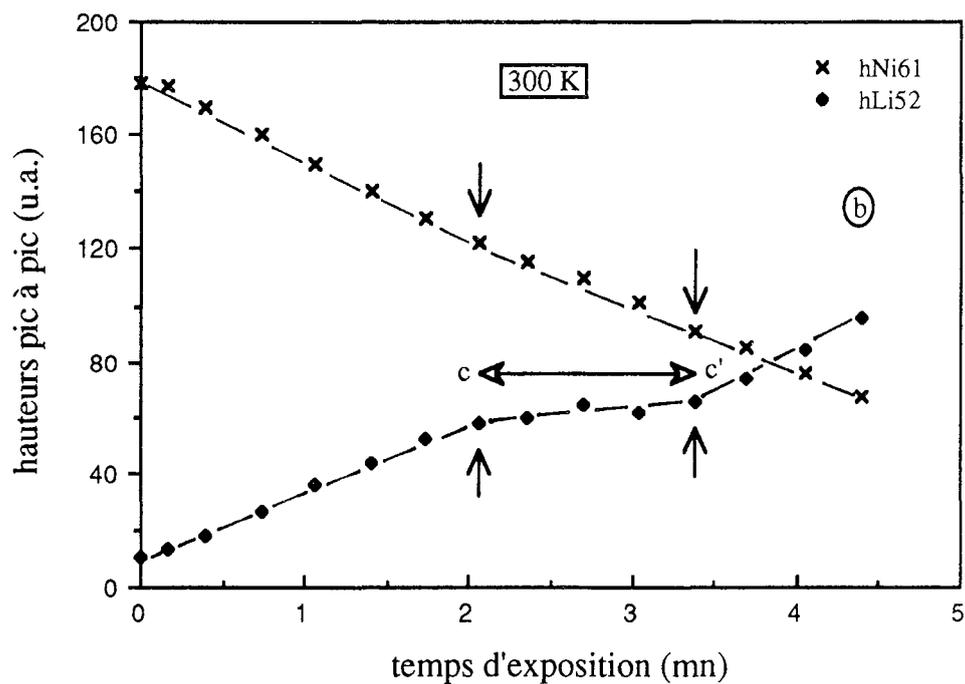
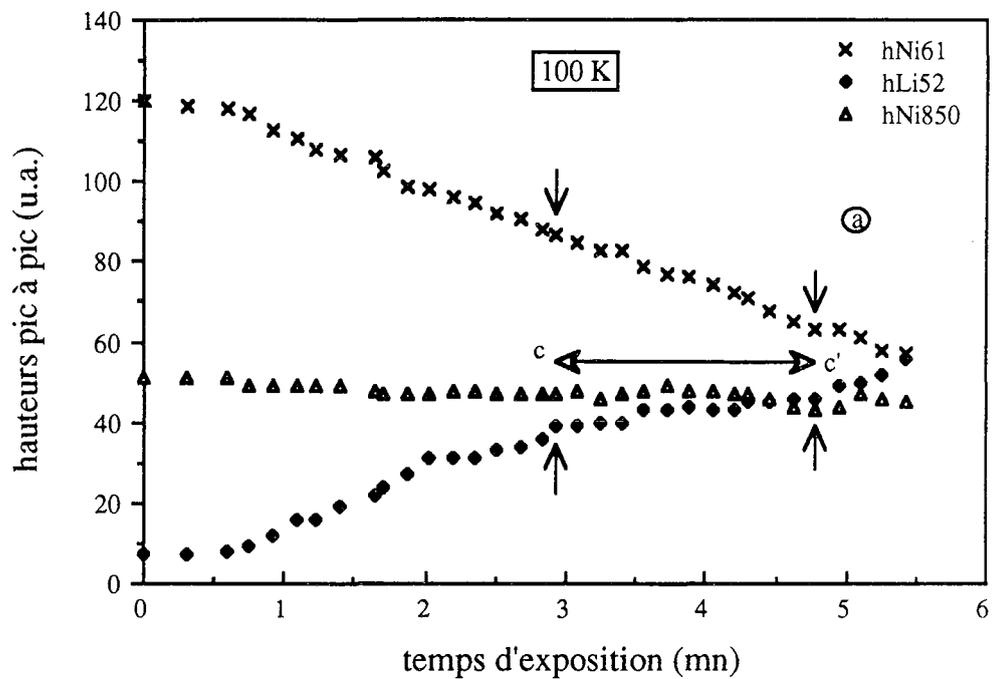


Figure IV. 2 : Dépôt de lithium sur Ni(111) : Evolution des hauteurs pic à pic des signaux Auger du nickel et du lithium en fonction du temps d'exposition:
 (a) 100 K, (b) 300 K

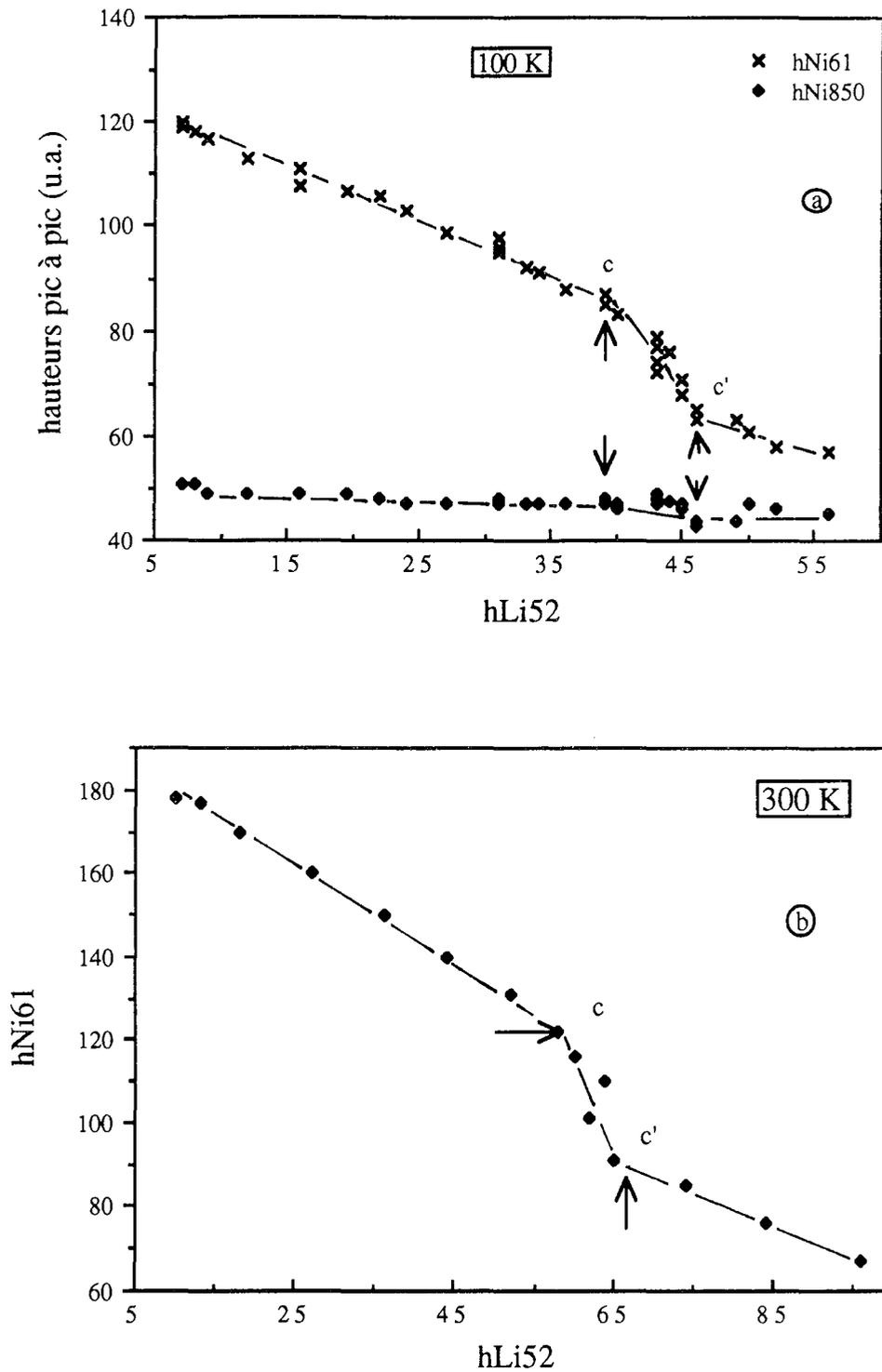


Figure IV. 3 : Dépôt de lithium sur Ni(111) : Variation des hauteurs pic à pic des signaux Auger du nickel rapportées à celles du lithium (La cassure brutale de la courbe et la reprise douce sont toutes deux indiquées par une flèche) ((a) 100 K, (b) 300 K).

Figure IV. 4: Evolution du spectre Auger du lithium en fonction du taux de recouvrement

a) $\theta_{Li} = 0$

b) $\theta_{Li} = 0,27$

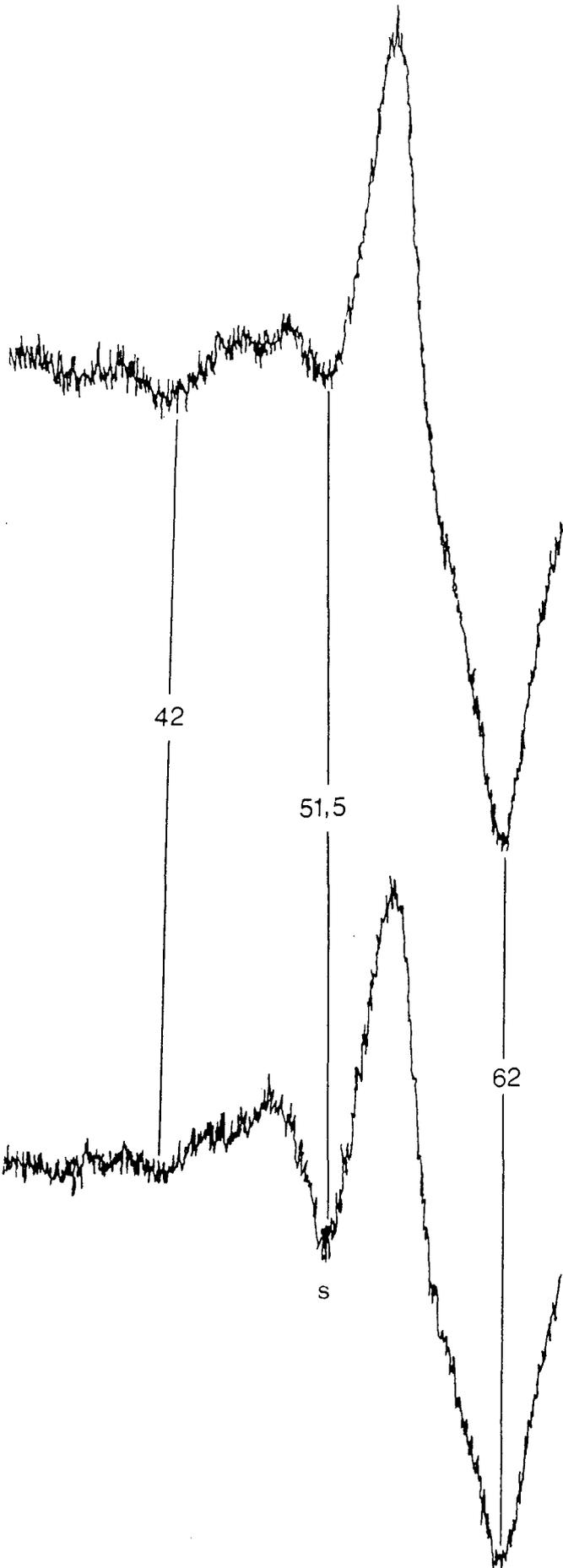
c) $\theta_{Li} = 0,48$

d) $\theta_{Li} = 0,52$

e) $\theta_{Li} = 0,57$

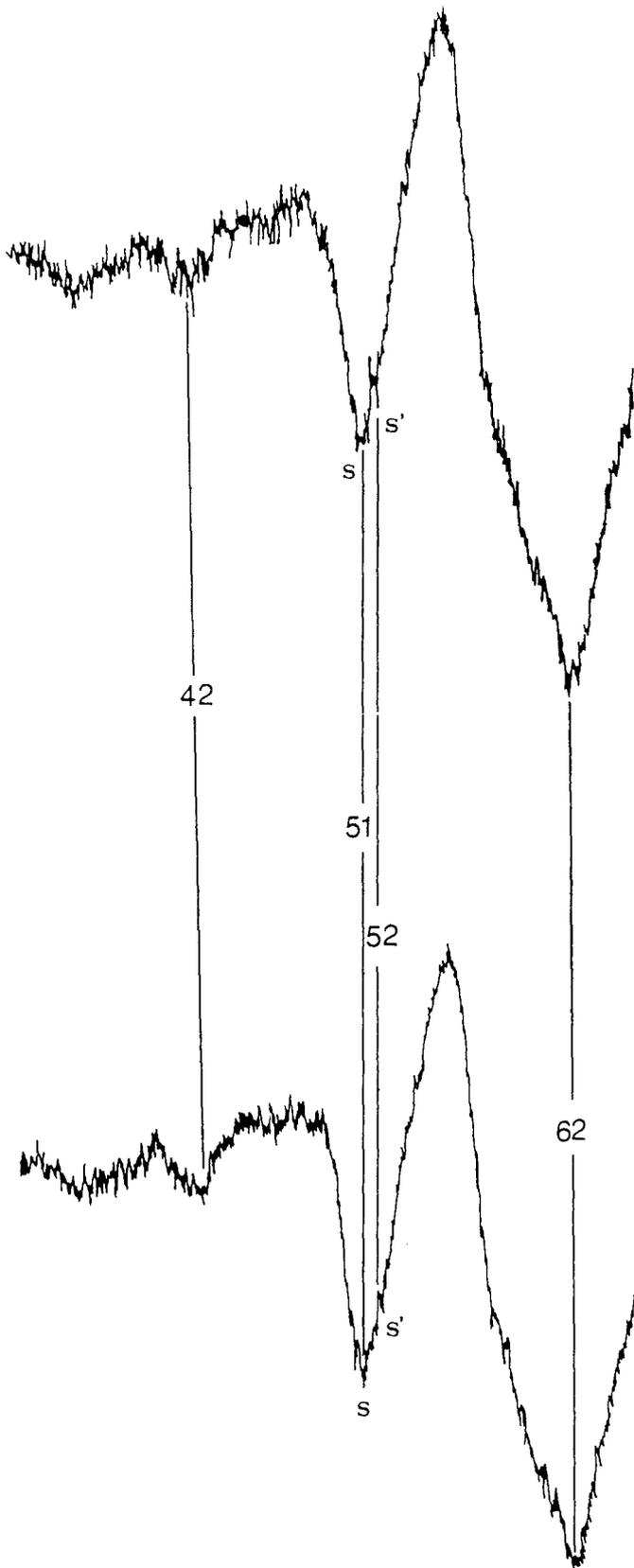
f) $\theta_{Li} = 0,64$

g) et h) $\theta_{Li} \sim 1$



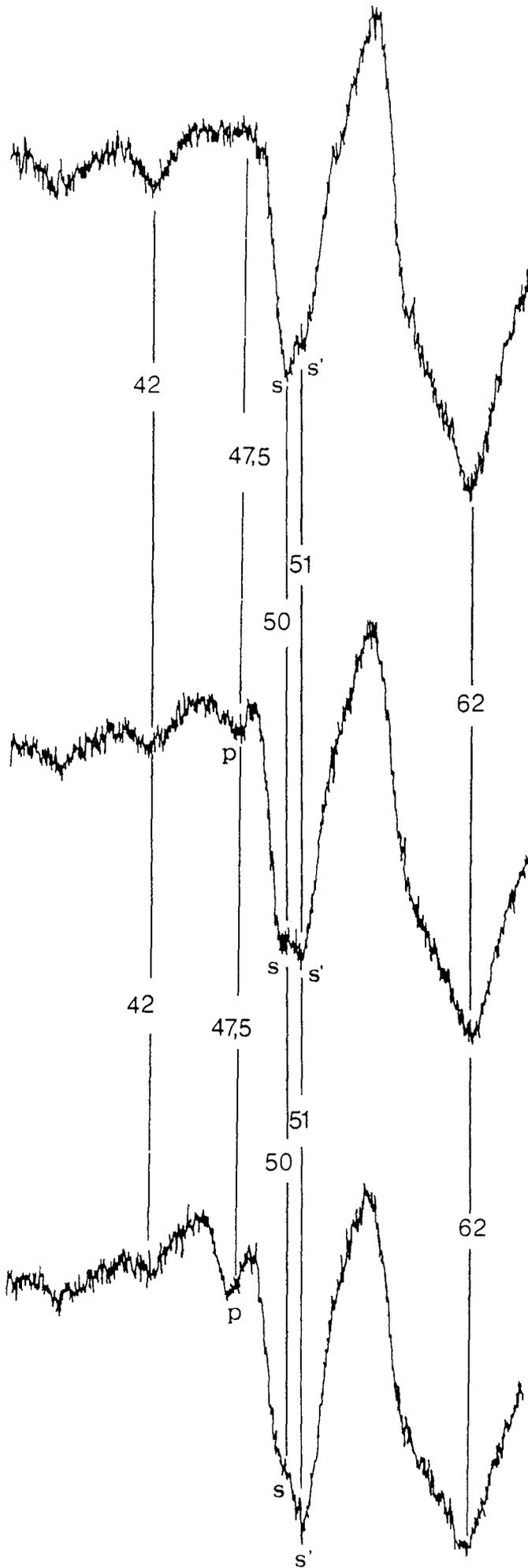
a

b



c

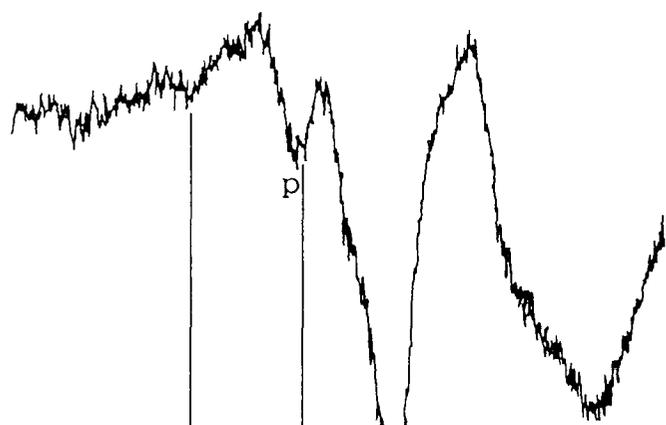
d



e

f

g



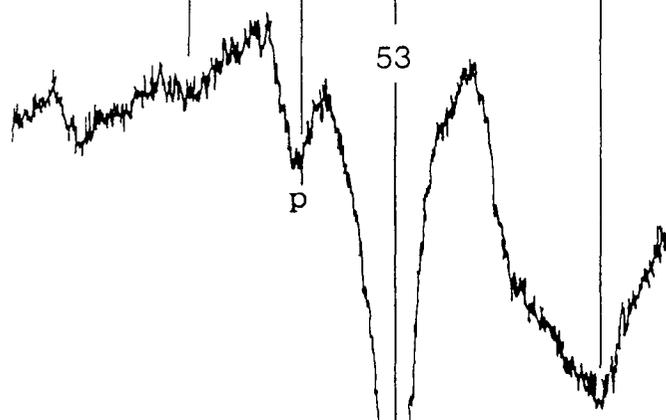
h

42

46

s'

62



i

53

s'

$\frac{hLi_{52}}{hNi_{61}}$	θ_{Li} (monocouche)	E(1 ^{er} pic(s)) (eV)	E(2 ^{ème} pic(s')) (eV)
0,055	0	51,5	–
0,22	0,27	51,5	–
0,37	0,48	51	52
0,405	0,52	51	52
0,45	0,57	50,5	51
0,58	0,64	50	51
0,76	0,72	–	51,5
1,12	~ 1	–	53

Tableau IV : Evolution des deux pics Auger du lithium et leurs déplacements en énergie

IV. 2. 3 - Détermination du taux de recouvrement

Sur la figure IV. 5 on a porté le rapport $\frac{hLi_{52}}{hNi_{61}}$ en fonction du recouvrement

en rapport atomique (l'unité correspond à $\frac{hLi_{52}}{hNi_{61}} = 1$). Jusqu'au point c ($\theta_{Li} = 0,59$),

l'étalonnage est direct (on l'a vu plus haut). Au delà, on a supposé que le rendement d'adsorption du lithium restait constant et on a utilisé l'échelle de temps pour extrapoler

la courbe. Le fait que l'on ne parte pas de zéro ($\frac{hLi_{52}}{hNi_{61}} \neq 0$ pour $\theta_{Li} = 0$) tient à l'existence

d'une structure à ≈ 52 eV dans le spectre du nickel : la courbe donnée est donc utilisée sans correction pour déterminer θ_{Li} .

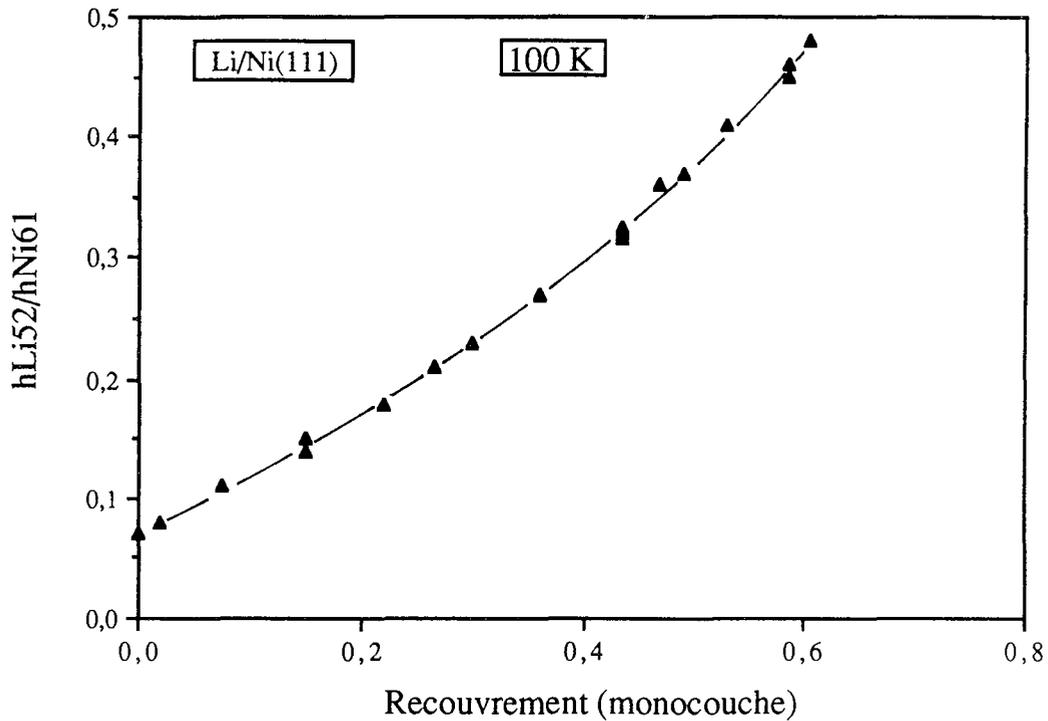


Figure IV. 5 : Détermination du taux de recouvrement : Variation du rapport des hauteurs pic à pic des signaux Auger $\frac{hLi_{52}}{hNi_{61}}$ en fonction du taux de recouvrement θ_{Li}

IV. 3 - RESULTATS D'ANALYSE PAR DEL

IV. 3. 1 - Diagrammes de diffraction obtenus à diverses températures

Au cours de nos expériences, nous avons obtenu, selon les durées d'exposition et la température d'adsorption, différentes structures ordonnées. Ainsi à 100 K on observe en premier lieu une augmentation de l'intensité du fond continu. Le fond continu disparaît à $\theta_{Li} = 0,32$ pour laisser place à la structure $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ (figure IV. 6) qui ne présente des taches fines que dans une gamme très étroite de recouvrement (moins de 0,02 en unité de recouvrement) que nous avons centré autour de $\theta_{Li} = 0,33$ pour l'étalonnage ci-dessus. Pour $\theta_{Li} > 0,35$, cette structure est remplacée par une belle structure (3×3) alignée. La figure IV. 7 montre cette structure avec des taches de second ordre moins fines et moins intenses que celles de premier ordre. La transition vers cette dernière structure s'effectue parfois par une coexistence des deux structures, mais celle-ci n'est pas toujours reproductible ou difficile à obtenir. Au delà de $\theta_{Li} = 0,50$, cette structure montre un léger désordre azimutal. Par comparaison avec ce que l'on va obtenir au-dessus de 120 K,

Figure IV. 6: Diagramme DEL de lithium sur Ni(111): structure $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$

(A) Cliché DEL: $E = 66 \text{ eV}$, $T = 100 \text{ K}$, $\theta_i = 0,33$

(B) Schéma du réseau réciproque

● Taches dues au substrat Ni(111)

- Li- $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$

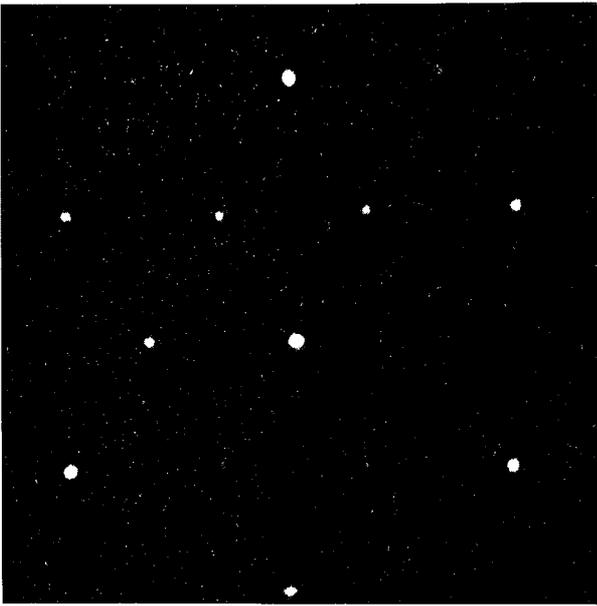
Figure IV. 7: Diagramme DEL de lithium sur Ni(111): structure (3x3)

(A) Cliché DEL: $E = 171 \text{ eV}$, $T = 130 \text{ K}$, $\theta_i = 0,48$

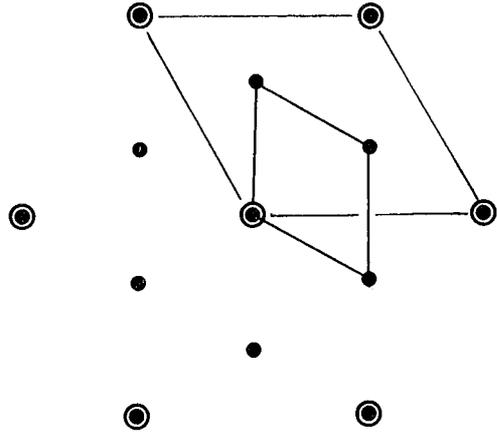
(B) Schéma du réseau réciproque: les diffractions directes sont représentées par des taches sombres et les diffractions multiples par des taches claires.

● Taches dues au substrat Ni(111)

- Li-(3x3)

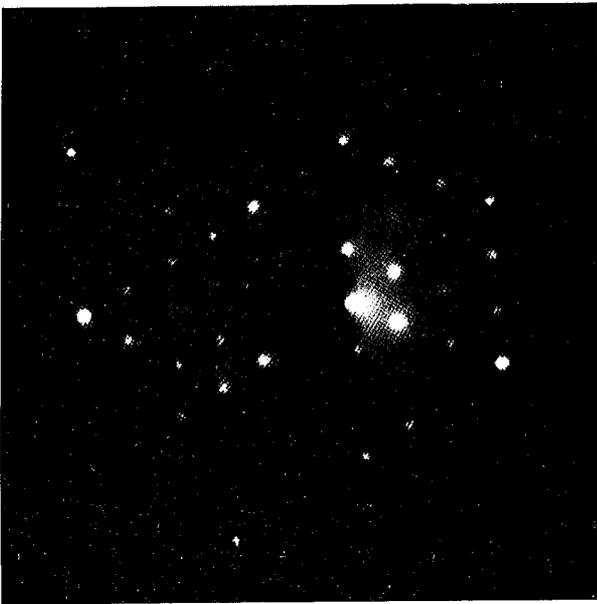


A

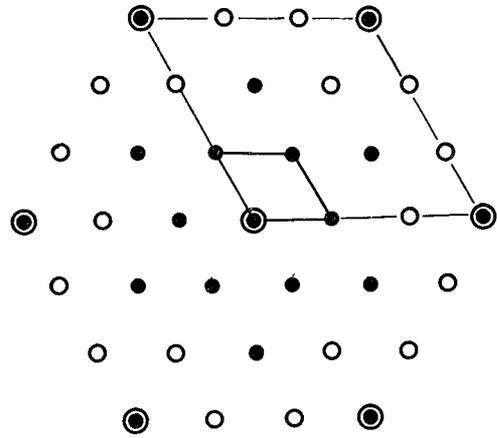


B

Figure IV. 6



A



B

Figure IV. 7

ce système apparaît comme figé (cela se compare à ce qui a été vu pour le potassium et le césium sur le même substrat [20]).

Entre 120 et 250 K, au-dessus de $\theta_{Li} = 0,15-0,17$, se forme une structure $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19,1^\circ$ qui est composée de deux domaines comme le montre la figure IV. 8.

Cette structure a aussi été vue pour le système K/Pt(111) mais dans un domaine de recouvrement très réduit, ce qui conduit à un remplissage d'un atome par maille unitaire [22]. Cette structure $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19,1^\circ$ coexiste avec des structures (3x3) (figure IV. 9) et (4x4) (figure IV. 10) pour $\theta_{Li} > 0,35$ et $\theta_{Li} > 0,52$. Une structure (4x4) seule est montrée figure IV. 11. Pour $\theta_{Li} > 0,61$, on observe maintenant une structure (5x5) seule mais qui présente un léger désordre azimutal (figure IV. 12). La transition (3x3) \rightarrow (4x4) n'est en fait pas franche. Elle passe fréquemment par une ou plusieurs structures incommensurables. Ce passage n'est pas continu : il emprunte une succession de positions discrètes comme on le voit sur les figures IV. 13A et 13B où les taches d'une structure incommensurable s'ajoutent à celles d'une structure (3x3) (De telles observations ont été faites de nombreuses fois et il n'est pas possible de confondre ces structures incommensurables avec la structure (4x4) quand les observations sont faites à la suite au cours de la même expérience. Ces transitions ne sont pas toujours très reproductibles si on les rapporte aux recouvrements.

Au dessus de 250 K, le système devient en un sens plus simple. La structure $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19,1^\circ$ n'est plus formée et ce n'est qu'à partir de $\theta_{Li} = 0,40$ que l'on passe du désordre à une structure (3x3). La structure (4x4) apparaît à $\theta_{Li} = 0,52$ comme en dessous de 250 K, avec, encore, certains passages par des structures incommensurables que nous n'avons pas analysées plus avant. Après que soit formée la structure (5x5) ($\theta_{Li} = 0,61$), on observe au dessus de $\theta_{Li} = 0,66$ et pour $T > 300$ K une structure (6x6) $R30^\circ$ qui coexiste avec la précédente (figure IV. 14). Il est à noter que cette structure peut aussi être vue à plus basse température (jusqu'à 100 K) mais pour des recouvrements beaucoup plus élevés et de façon non reproductible.

Au delà de 400 K, seules les structures (4x4), (5x5) et (6x6) $R30^\circ$ sont visibles et c'est la structure (5x5) qui seule subsiste à 470 K. Rien de particulier n'a été noté ici lors de recuits ou de descentes en température.

Figure IV. 8: Diagramme DEL de lithium sur Ni(111): structure $(\sqrt{7}\times\sqrt{7})R19,1^\circ$

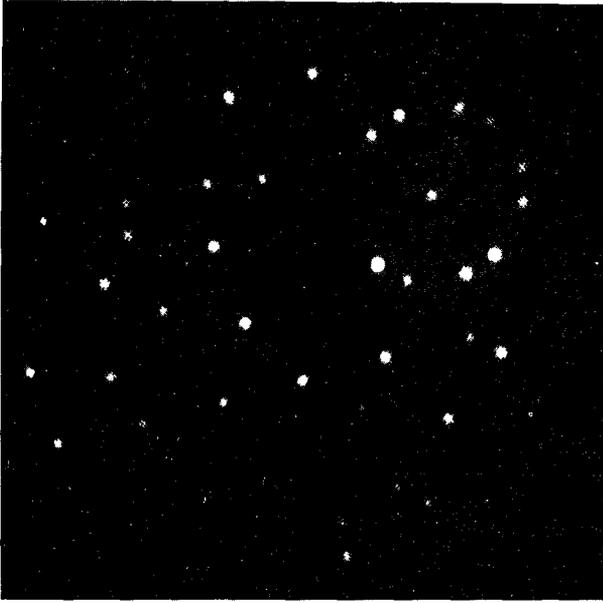
(A) Cliché DEL: $E = 86 \text{ eV}$, $T = 195 \text{ K}$, $\theta_{Li} = 0,43$

(B) Schéma du réseau réciproque des deux domaines: les diffractions directes sont représentée par des taches sombres et les diffractions multiples par des taches claires.

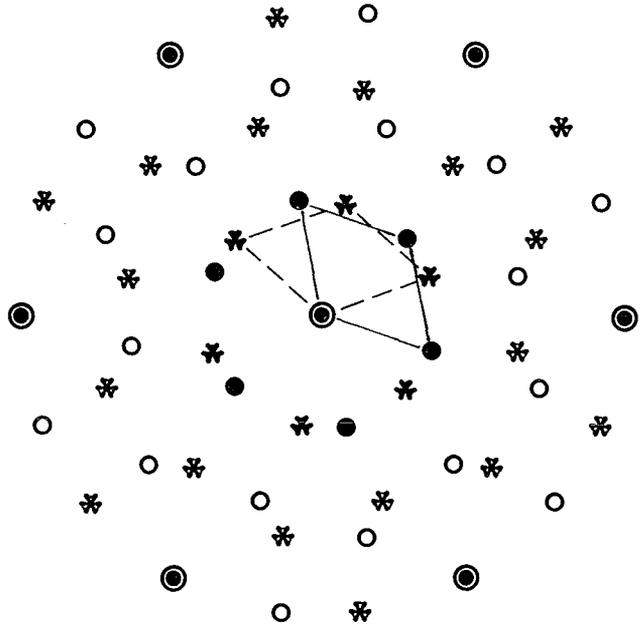
(C) Schéma d'un seul domaine

● Taches dues au substrat Ni(111)

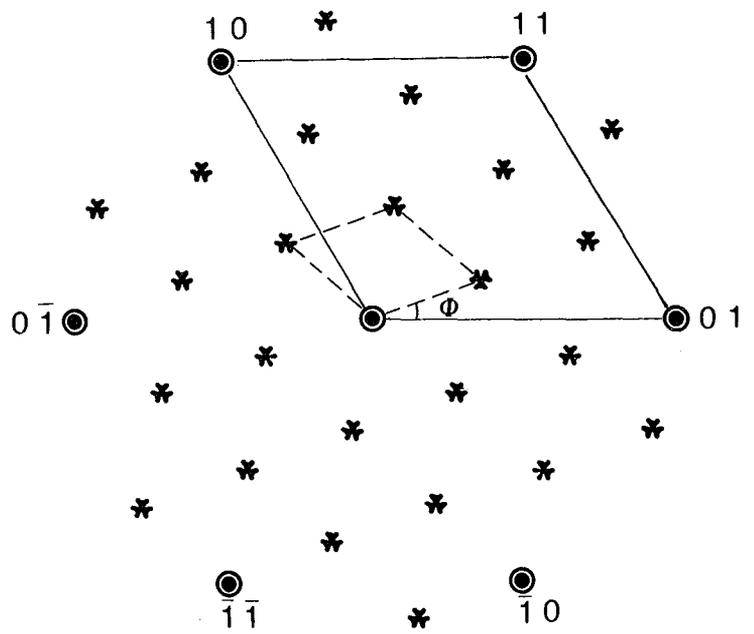
✱ } Li- Deux domaines $(\sqrt{7}\times\sqrt{7})R19,1^\circ$



A



B



C

$$\phi = 19,1^\circ$$

Figure IV. 8

Figure IV. 9: Diagramme DEL de lithium sur Ni(111):

structure $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19,1^\circ + (3 \times 3)$

(A) Cliché DEL: $E = 82 \text{ eV}$,

$T = 163 \text{ K}$,

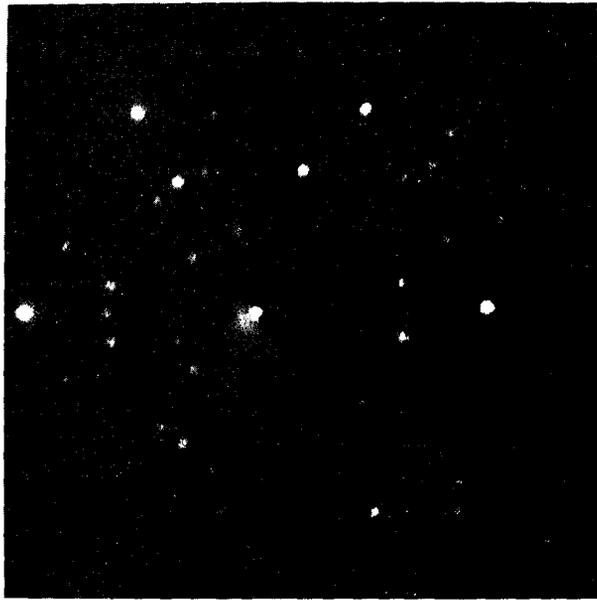
$\theta_{\text{Li}} = 0,46$

(B) Schéma du réseau réciproque: les diffractions directes sont représentées par des taches sombres et les diffractions multiples par des taches claires.

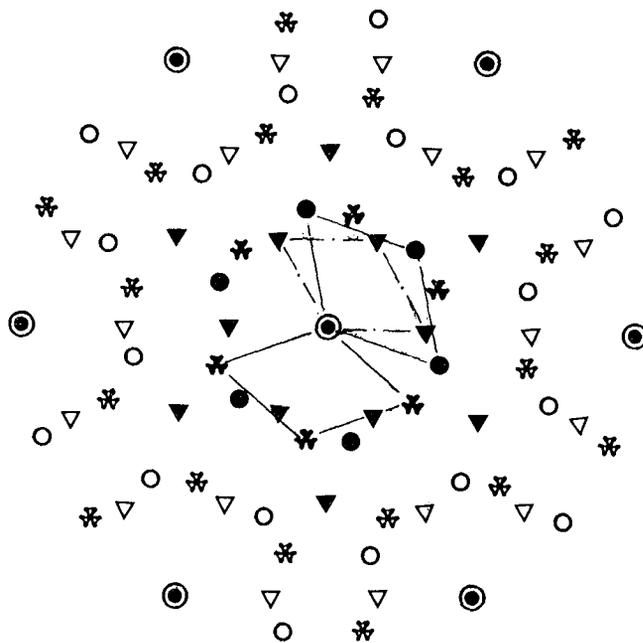
● Taches dues au substrat Ni(111)

✱} Li- Deux domaines $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19,1^\circ$

▲ Li-(3x3)



A



B

Figure IV. 9

Figure IV. 10: Diagramme DEL de lithium sur Ni(111):

structure $(\sqrt{7}\times\sqrt{7})R19,1^\circ + (4\times4)$

(A) Cliché DEL: $E = 79 \text{ eV}$,

$T = 204 \text{ K}$,

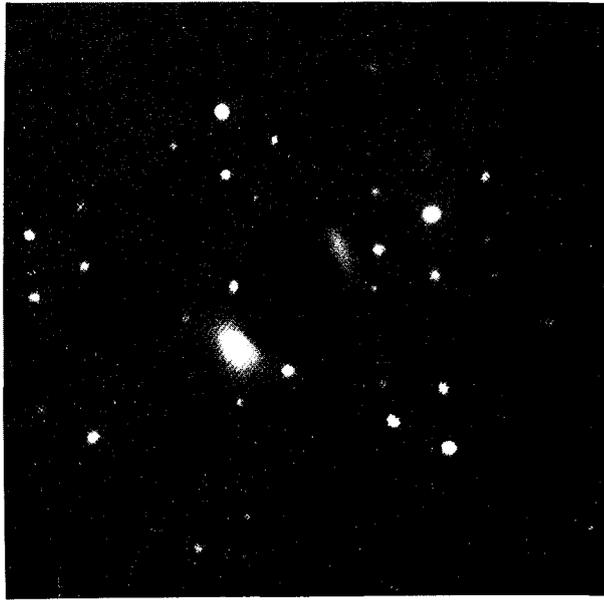
$\theta_i = 0,61$

(B) Schéma du réseau réciproque: les diffractions directes sont représentées par des taches sombres et les diffractions multiples par des taches claires.

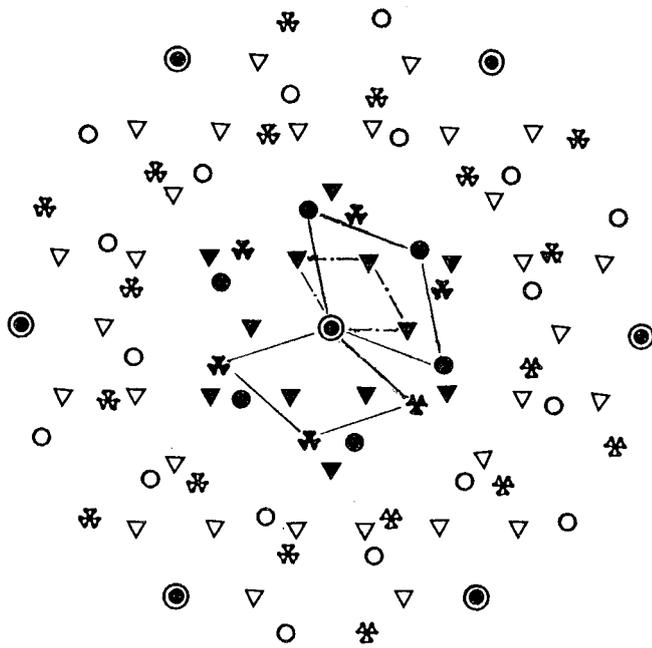
● Taches dues au substrat Ni(111)

✱ } Li- Deux domaines $(\sqrt{7}\times\sqrt{7})R19,1^\circ$

▲ Li-(4x4)



A



B

Figure IV. 10

Figure IV. 11: Diagramme DEL de lithium sur Ni(111): structure (4x4)

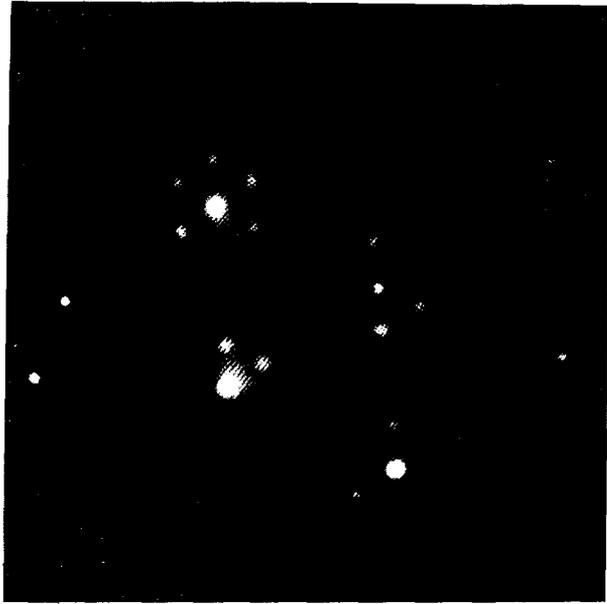
(A) Cliché DEL: $E = 126$ eV, $T = 109$ K, $\theta_i = 0,52$

(B) Schéma du réseau réciproque avec des taches manquantes: les diffractions directes sont représentée par des taches sombres et les diffractions multiples par des taches claires

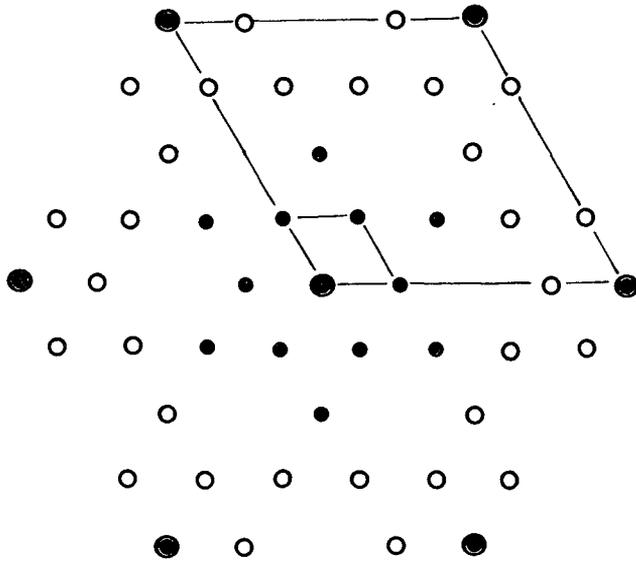
(C) Schéma du réseau théorique

● *Taches dues au substrat Ni(111)*

• *Li-(4x4)*

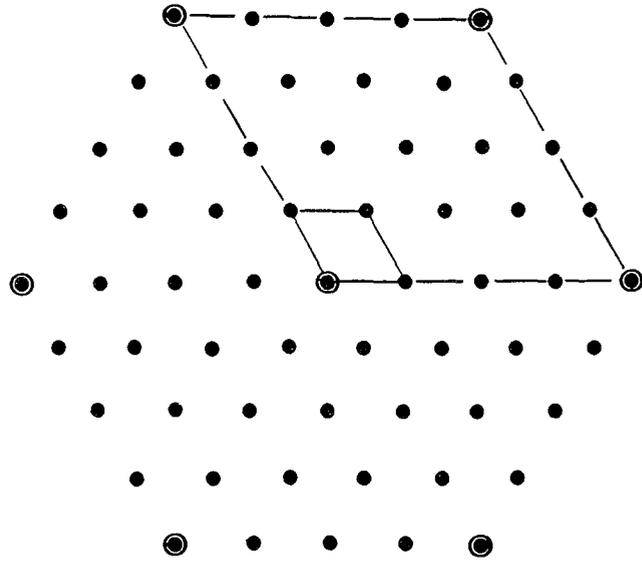


A



B

Figure IV. 11



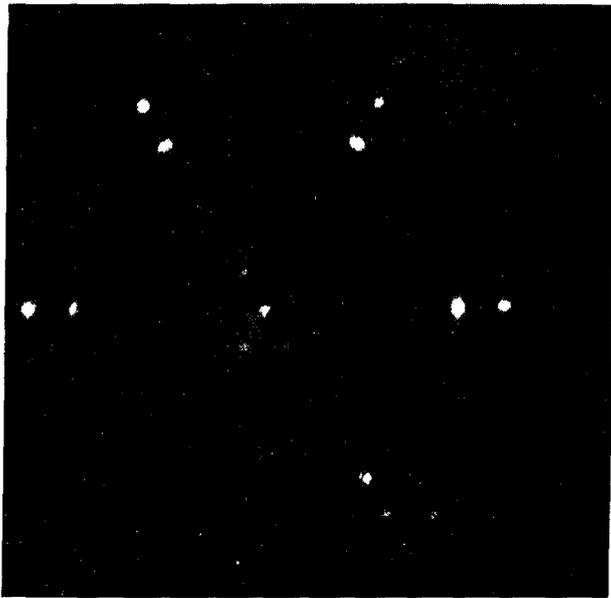
C

Figure IV. 12: Diagramme DEL de lithium sur Ni(111): structure (5x5)

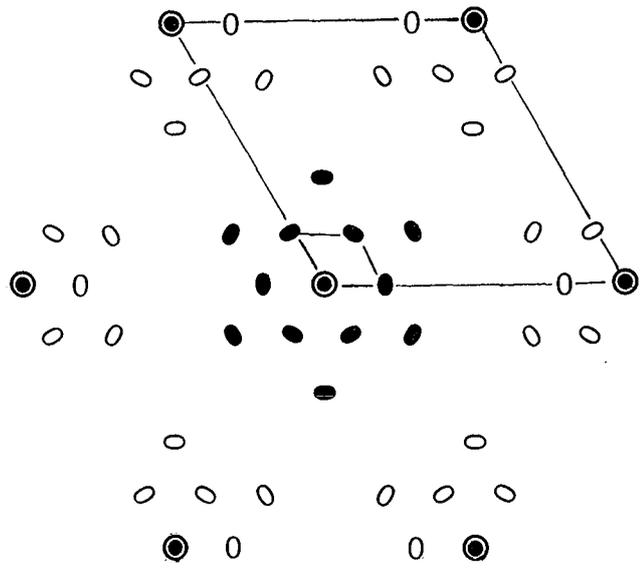
(A) Cliché DEL: $E = 82$ eV, $T = 166$ K, $\theta_1 = 0,63$

(B) Schéma du réseau réciproque avec des taches manquantes: les diffractions directes sont représentée par des taches sombres et les diffractions multiples par des taches claires

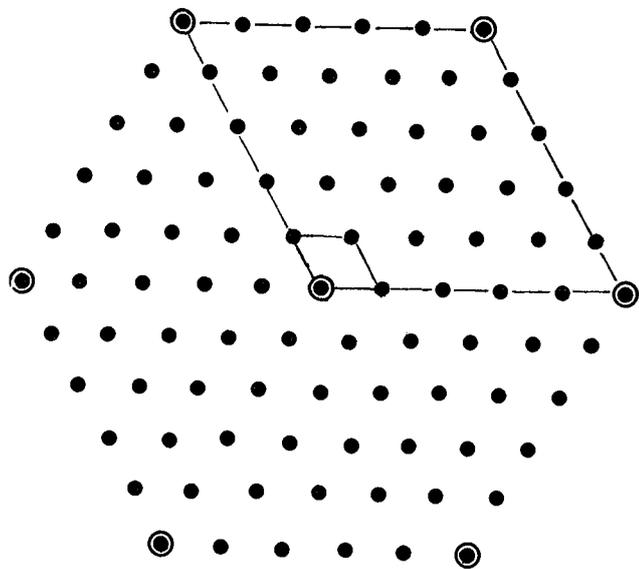
(C) Schéma du réseau théorique



A



B



C

Figure IV. 12

Figure IV. 13: Diagramme DEL de lithium sur Ni(111): Transition (3x3) → (4x4)

(A) Cliché DEL: $E = 86 \text{ eV}$, $T = 200 \text{ K}$, $\theta_i = 0,58$

(B) Cliché DEL: $E = 132 \text{ eV}$, $T = 254 \text{ K}$, $\theta_i = 0,625$



A



B

Figure IV. 13

*Figure IV. 14: Diagramme DEL de lithium sur Ni(111):
structure (6x6)R30°+(5x5)*

(A) Cliché DEL: $E = 141$ eV, $T = 100$ K, $\theta_i \approx 1$

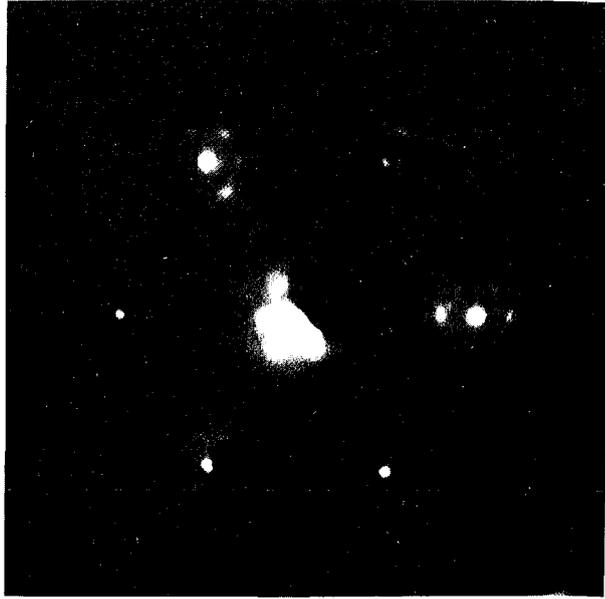
(B) Schéma du réseau réciproque

● Taches dues au substrat Ni(111)

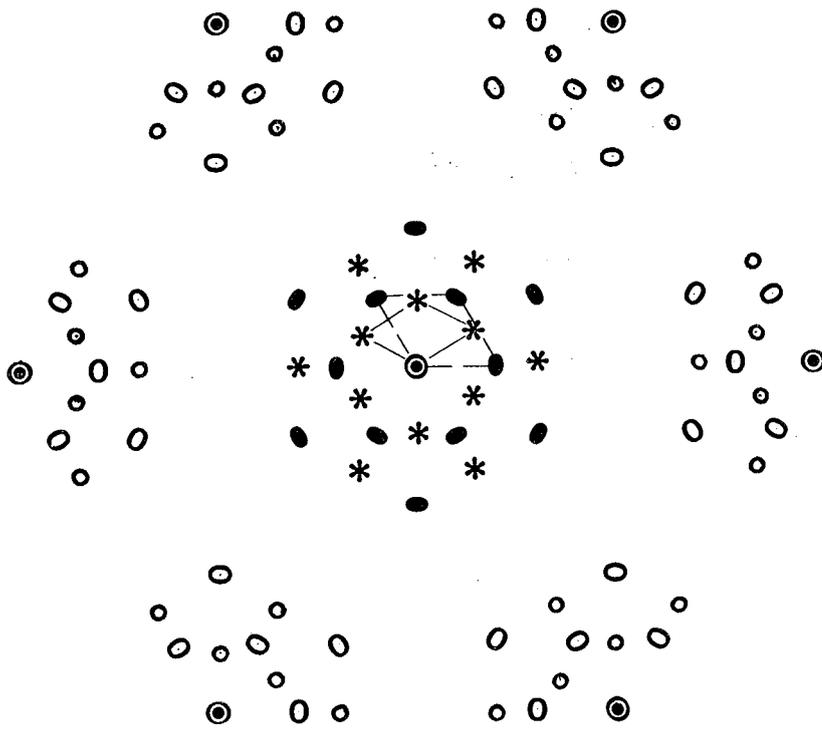
● Li-(5x5)

* Li-(6x6)R30°

(C) Schéma du réseau théorique représentant la structure (6x6)R30°



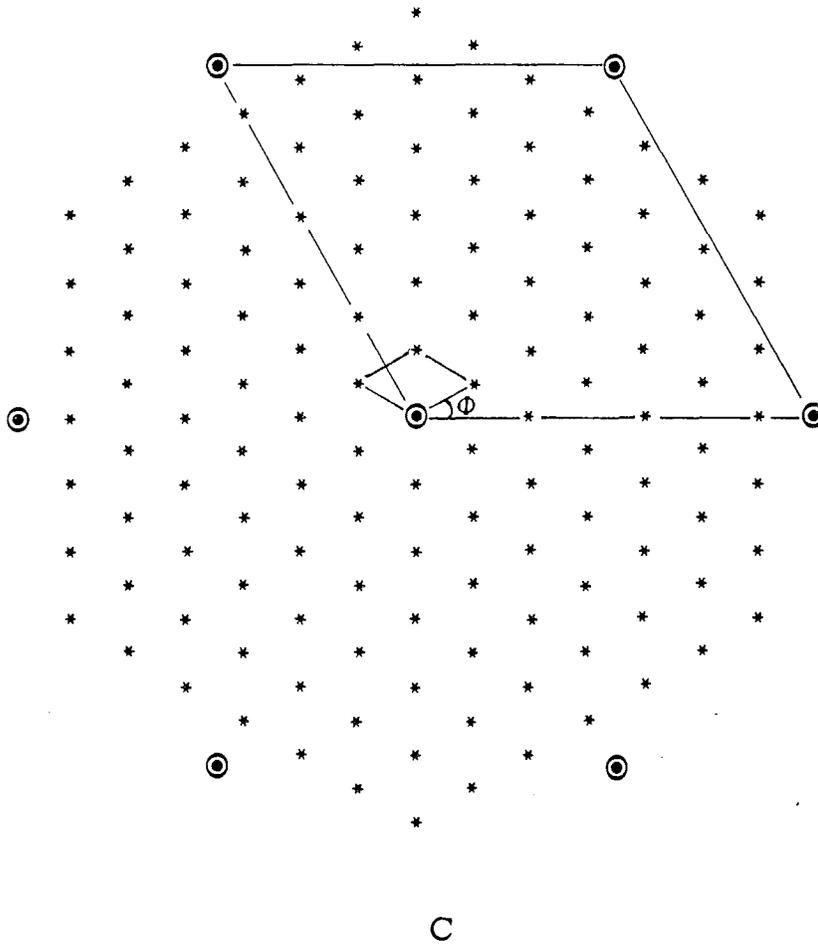
A



B

Figure IV. 14

$\phi = 30^\circ$



IV. 3. 2 - Diagramme de phase

La figure IV. 15 montre le diagramme de phase expérimental (T, θ_{Li}) du système Li/Ni(111). Ce diagramme a été observé entre 100 K (température la plus basse accessible expérimentalement) et 480 K (température proche de celle de sublimation de lithium solide (460 K) [9, 10]), et du recouvrement nul jusqu'au delà de la monocouche. La limite entre deux phases différentes est figurée en traits pointillés. On note la succession de cinq phases commensurables; les premières phases obtenues sont : $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ pour $T < 120$ K et $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19,1^\circ$ pour $T > 120$ K, les autres phases sont : (3x3), (4x4), (5x5) et $(6 \times 6)R30^\circ + (5 \times 5)$ tournée. Notons que pour $120 \text{ K} < T < 250 \text{ K}$, les deux structures (3x3) et (4x4) coexistent avec la structure $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19,1^\circ$, et que les transitions des structures aux suivantes s'effectuent le plus souvent par des coexistences que nous n'avons pas présentées sur le diagramme de phase car il n'a pas été possible de les observer de façon reproductible.

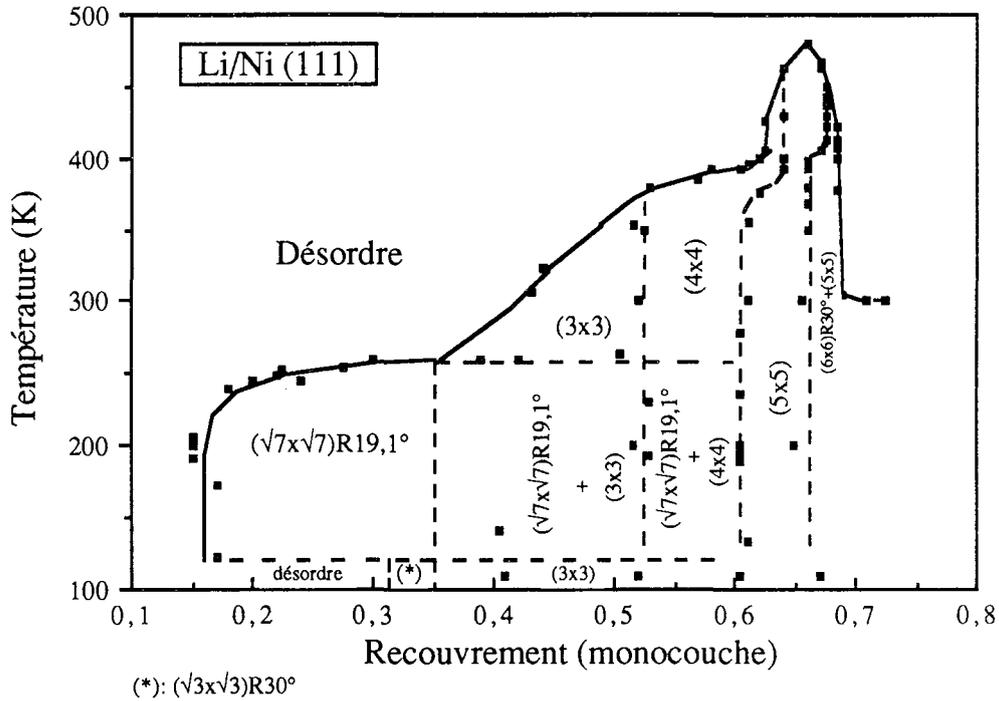


Figure IV. 15 : Diagramme de phase du système Li/Ni(111)

IV. 4 - DISCUSSION

Les résultats concernant les quelques systèmes Li/métaux qui ont été abordés sont très contrastés. Aucune structure ordonnée n'a été observée pour Li/Ag(111) [1] dans le domaine $300 \text{ K} < T < 350 \text{ K}$. Cela a été attribué à la diffusion de lithium dans les couches profondes du substrat d'argent et au désordre qui s'ensuit. La seule structure obtenue, à 140 K, pour Li/Al(111), est la structure $(7/6 \times 7/6)$ [4]; le minimum du travail de sortie n'a pas pu être déterminé à cette température et il en a été conclu que la croissance de la seconde couche précédait la complétude de la première [6,27]. L'adsorption de lithium sur Ru(001) [1] à 80 K conduit à trois structures : $p(2 \times 2)$, $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ et une épitaxie rotationnelle. Notons que la structure $p(2 \times 2)$ disparaît pour une température supérieure à 80 K, et qu'aucune structure n'a été vue à température ambiante. La phase d'épitaxie rotationnelle a été interprétée par la formation sur Ru(001) d'une couche de lithium qui se comporte comme une entité rigide en subissant l'énergie de déformation due au substrat, en bloc, pour éviter le déplacement de chaque atome Li individuellement [5]. DOERING [25] suivait en cela la proposition théorique de NOVACO et McTAGUE [11,12] ou plutôt l'idée ultérieure de FUSELIER et coll. [26] : la balance des forces internes à la couche et des interactions couche-substrat n'amène pas à une rotation continue (qui serait indifférente à l'existence de sites de haute symétrie) mais à une succession de structures alignées d'ordre élevé.

Par contre, la succession de structures commensurables que nous avons obtenue est assez semblable à celle relevée par LOBURETS et coll. [4] dans le cas du système Li/W(110) où les structures commensurables : $p(2 \times 3)$, $c(2 \times 2)$, $c(3 \times 1)$ et $c(1 \times 1)$ se succèdent. La transition $p(2 \times 3) \rightarrow c(2 \times 2)$ a été interprétée par l'existence d'une attraction effective entre adatoms Li et d'une diminution de l'énergie de répulsion avec l'augmentation du recouvrement, qui serait due à son tour à une dépolérisation mutuelle entre adatoms Li [28, 29].

IV. 4. 1 - La métallisation de la couche adsorbée de lithium

Le mode collectif est aperçu pour $\theta_{\text{Li}} = 0,48$, soit peu avant le seuil de formation de la structure (4×4) ($\theta_{\text{Li}} = 0,52$) et ne devient vraiment significatif qu'à partir de $\theta_{\text{Li}} = 0,59$, presque au seuil de formation de la (5×5) . C'est dire que la zone cc' (sur les figures IV. 2 et IV. 3) correspond à la métallisation du système. Mais nous ne savons pas si l'apparition du mode collectif va de pair avec un ordre donné (par exemple la structure (5×5) , la plus stable du système) ou si l'intensité croissante de ce mode ne traduit qu'un degré croissant de métallisation des structures successives.

Il est à noter que si la zone cc' ne correspond qu'à peine à 20 % de la couche, elle prend en temps une proportion plus importante (figures IV. 2 et IV. 3). C'est dire que si l'on constate depuis le début du dépôt jusqu'au point c une variation linéaire (figures IV. 2 et IV. 3) indiquant la constance du coefficient de collage sur cette partie de la courbe [24], ce coefficient chute au delà de c pour accompagner le complètement de la première couche.

IV. 4. 2 - Une succession de structures commensurables

A la différence de ce qui a été observé pour le césium [20] et le potassium [20, 30], il n'y a pas ici de halo à faible recouvrement dans le diagramme de phase: la première structure obtenue est une $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19, 1^\circ$ bien définie. Mais elle apparaît à un recouvrement plus élevé : à 120 K sur Ni(111), le halo est vu à un recouvrement de 0,06 pour K [20, 30] et 0,045 pour Cs [20] alors que la structure $Li-(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19, 1^\circ$ n'apparaît qu'à $\theta_{Li} = 0,15-0,17$. En somme, l'ordre apparaît plus tard mais il est à plus grande distance et souffre de moins de défauts. Le premier point va bien dans le sens des idées de NAUMOVETS [31] qui ont été discutées au paragraphe III. 4. 4 : l'énergie de répulsion entre dipôles de lithium est plus faible que l'énergie de répulsion entre dipôles de césium (potassium) et la taille plus faible des adatoms de lithium fait que l'effet d'écran dû au substrat est plus important. Le second point vient sans doute de la plus grande sensibilité des adatoms de lithium aux corrugations latérales du potentiel de surface (encore un effet de taille) qui fait que, aussitôt que la mise en ordre a lieu, c'est en accord avec le substrat.

La maille $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19, 1^\circ$ accompagnée du motif le plus simple est représentée sur la figure IV. 16a. Le paramètre en est $6,59 \text{ \AA}$ et cela correspond à un recouvrement de $1/7$, soit 0,142 : c'est précisément à des recouvrements $\theta_{Li} = 0,15-0,17$ que cette maille commence à être vue, entre 120 K et 250 K. Cette maille peut très bien accommoder de nouveaux atomes. La figure IV. 16b montre comment on peut, par exemple, ajouter trois atomes sur des sites de haute symétrie et à des distances qui respectent la contrainte de la distance Li-Li minimale relevée ici ($2,97 \text{ \AA}$, voir paragraphe IV. 1). On a alors quatre atomes par maille et $\theta_{Li} = 0,57$. Or, c'est quand on atteint un recouvrement de 0,59-0,60 que la structure $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19, 1^\circ$ disparaît.

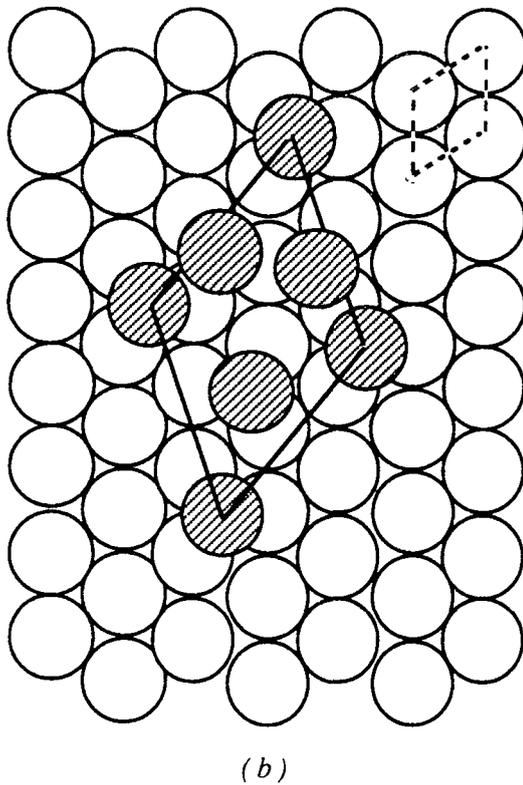
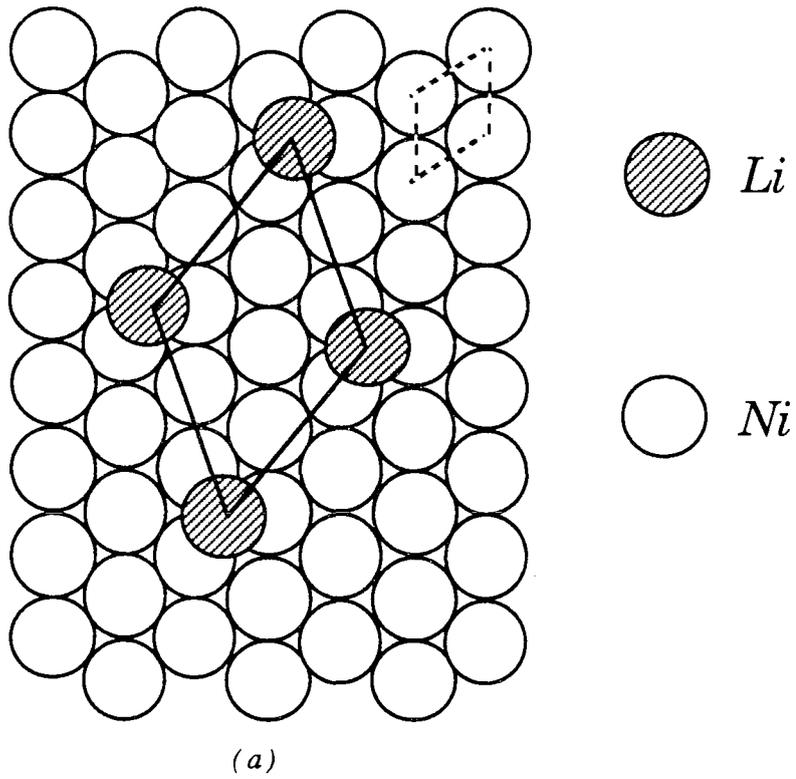


Figure IV. 16 : Schéma d'un domaine du réseau réel (structure $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19, 1^\circ$) :

a) maille primitive comportant le motif le plus simple

b) maille comportant 4 atomes (saturation de la structure)

Rien ne peut être dit sur les arrangements qui correspondent aux structures (3×3) , (4×4) , (5×5) et $(6 \times 6)R30^\circ$. Il n'est même pas certain que les atomes continuent de se tenir sur les sites de haute coordinence puisque, bien que ce soit généralement admis [32, 33], apparaissent des systèmes qui mettent ce principe en question [34, 35] et en particulier $K/Ni(111)$ où un calcul DEL montrent que les adatoms de potassium sont au sommet d'atomes de surface du substrat [35].

Une autre façon de représenter la succession des phases est de porter le paramètre des mailles en fonction du recouvrement ou plutôt les longueurs des vecteurs du réseau réciproque de la surstructure en les rapportant à la longueur du vecteur $((0,0)(0,1))$ du substrat. C'est l'objet de la figure IV. 17. Cela a été fait pour toutes les photos dont nous disposons. On a, à l'évidence, des structures intermédiaires entre (3×3) et (4×4) . Nos relevés ne sont pas assez précis pour dire si elles sont commensurables d'ordre élevé ou incommensurables. Il n'a par ailleurs pas été possible de localiser ces structures dans le diagramme de phase qui, en ce qui concerne la transition $(3 \times 3) \rightarrow (4 \times 4)$, est donc approximatif.

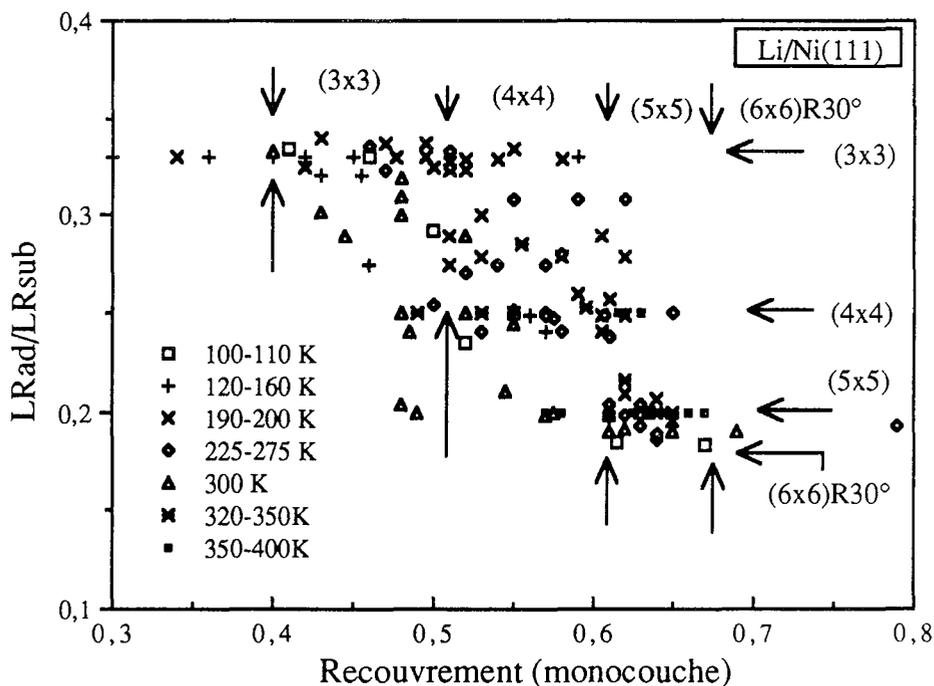


Figure IV. 17 : Rapports des longueurs des vecteurs du réseau réciproque de la couche adsorbée à la longueur du vecteur $((0,0) (0,1))$ du substrat (L_{Rad}/L_{Rsub}) en fonction du taux de recouvrement.

La structure (3x3), les structures intermédiaires et la structure (4x4) sont alignées. La structure (5x5) (figure IV. 12 et IV. 14) présente par contre un certain désordre rotationnel (azimutal) et, bien sûr, la structure (6x6), la plus dense, est tournée de 30°. Dans la description générale qu'il fait de l'épitaxie rotationnelle, DOERING [25] la décrit comme le déplacement par sauts discrets le long d'une branche du diagramme qui relie le paramètre d'ajustement des réseaux (paramètre surstructure/paramètre réseau) à l'angle de rotation. Surtout, il inclut les structures alignées: cela peut paraître trivial, mais il s'agit d'une généralisation. En ce sens le système que nous étudions suit bien cette description générale même s'il conduit à des effets qui sont pour une part moins spectaculaires: on obtient une suite de structures mais il n'y a pas de rotation progressive visible, seulement un certain désordre azimutal (structure (5x5)) puis une rotation aux plus forts recouvrements (structure (6x6)R30°).

IV. 5 - CONCLUSION

La mise en ordre du lithium se fait à recouvrement plus élevé que celui du césium mais, comme c'était attendu, la plus grande importance relative de la corrugation du substrat fait que l'on n'observe que des structures bien définies, en majorité commensurables. Et on n'observe pas d'arrangement qui ne soit qu'à courte distance.

Par contre, les phases observées paraissent stables (contrairement à ce qui a été vu dans le cas du césium). On n'a pas réussi à les modifier par chauffage et on ne peut rien dire du poids relatif des interactions. Ainsi, on observe une succession de structures qui existent (et parfois coexistent) dans de larges fourchettes de concentration : est-ce dû à des interactions attractives ou à la domination de la corrugation du substrat ? Que sont les sites occupés dans les grandes mailles (3x3), (4x4), (5x5) et (6x6)R30° ?

REFERENCES

- [1] S.D. PAKER,
Surface Sci. 157 (1985) 261.

- [2] McGRAW.HILL,
Handbook of Chemistry, Mc GRAW.HILL Book Company, (New York, San
Francisco, Toronto, London, Sydney), (1967) p.122.

- [3] J.J. YEH et I. LINDAU,
Atomic Data and Nucleon Data Tables 32 (1985) 1.

- [4] A.T. LOBURETS, A.G. NAUMOVETS et YU.S. VEDULA,
Surface Sci. 120 (1982) 347.

- [5] D.L. DOERING et S. SEMANCIK,
Surface Sci. 175 (1986) L730.

- [6] A. HOHLFELD et K. HORN,
Surface Sci. 211/212 (1989) 844.

- [7] D.L. DOERING et S. SEMANCIK,
Surface Sci. 129 (1983) 177.

- [8] D.L. DOERING et S. SEMANCIK,
Phys. Rev. Lett. 53 (1984) 66.

- [9] C.G. SHAW, S.C. FAIN, Jr. et M.D. SHINN,
Phys. Rev. Lett. 41 (1978) 955.

- [10] S. CALISTI, J. SUZANNE et J.A. VENABLES,
Surface Sci. 115 (1982) 455.

- [11] A.D. NOVACO et J.P. McTAGUE,
Phys. Rev. Lett. 38 (1977) 1286.

- [12] J.P. McTAGUE et A.D. NOVACO,
Phys. Rev. B19 (1979) 5299.
- [13] S.D. PARKER et G.E. RHEAD,
Surface Sci. 167 (1986) 271.
- [14] W.A. COGHLAN et R.E. CLAUSING,
A Catalog Calculated Auger Transitions for the Elements Oak Ridge National
Laboratory Report ORNL-TM-3576 (Novembre 1971) p.47 (Available through
National Technical Information Service, Springfield, Vac., U.S.A.).
- [15] M.F. CHUNG et L.H. JENKINS,
Surface Sci. 22 (1970) 479.
- [16] G. HANKE et K. MÜLLER,
Surface Sci. 152/153 (1985) 902.
- [17] L.E. DAVIS, N.C. Mc DONALD, P.W. PALMBERG, G.E. RIACH et R.E. WEBER,
Handbook of Auger Electron Spectroscopy.
- [18] H. ARAGHI,
Thèse, NANCY, 1991.
- [19] T.K. SHAM, M.-L. SHEK, G.-Q. XU et J. HRBEK,
J. Vac. Sci. Technol. (à paraître).
- [20] S. CHANDAVARKAR, R.D. DIEHL, A. FAKÉ et J. JUPILLE,
Surface Sci. 211/212 (1989) 432.
- [21] N.V. SMITH et W.E. SPICER,
Phys. Rev. Lett. 25 (1969) 769.
- [22] C. PIRUG et H. P. BONZEL,
Surface Sci. 194 (1988) 159.
- [23] Z.P. HU et A. IGNATIEV,
Phys. Rev. B30 (1984) 4856.

- [24] G.E. RHEAD, M.-G. BARTHES,
Labrousse and C. Argile, *Thin Solid Films* 82 (1981) 201.
- [25] D.L. DOERING,
J. Vac. Sci. Technol. A3 (1985) 809.
- [26] C.R. FUSELIER, J.C. REICH et N.S. GILLIS,
Surface Sci. 92 (1980) 667.
- [27] A. HOHLFELD, M. SUNJIC et K. HORN,
J. Vac. Sci. Technol. A5 (1987) 679.
- [28] L.A. BOLSHOV,
Fiz. Tverd. Tela. 13 (1971) 1679.
- [29] L.A. BOLSHOV,
Soviet Phys.-Solid State 13 (1971) 1404.
- [30] S. CHANDAVARKAR, R.D. DIEHL,
Phys. Rev. B38 (1988) 12112.
- [31] A.G. NAUMOVETS,
Soviet Sci. Rev. A (Phys.) 5 (1984) 443.
- [32] E. WIMMER, A.J. FREEMAN, J.R. HISKES et A.M. KARO,
Phys. Rev. B28 (1983) 3074.
- [33] E. WIMMER, S.R. SHUBB, C.L. FU et A.J. FREEMAN,
J. Vac. Sci. Technol. A5 (1987) 695.
- [34] M. KERKAV, D. FISHER, D.P. WOODRUFF et R.C. JONES, R.D. DIEHL, C.F.
McCOVILLE et X.-M. HU,
En cours de publication.
- [35] R.D. DIEHL,
Communication privée à J. JUPILLE.

CHAPITRE V

CONCLUSION GENERALE

Comme nous l'attendions, la mise en ordre du césium sur Ni(111) est tout d'abord gérée par la répulsion dipôle-dipôle. Le recouvrement θ_{Cs} est alors proportionnel à l'inverse du carré de la distance (L^2) césium-césium (plus proche voisin). On a bien vérifié que la loi est la même pour le potassium sur Ni(111) : il est clair qu'elle est indépendante de l'alcalin choisi et que, si le recouvrement était exprimé en nombre d'atomes par unité de surface, elle serait aussi indépendante du substrat. De plus, jusqu'à $\theta_{Cs} = 0,12$ (rapport atomique) les recuits ont montré que ce système était à l'équilibre et qu'aucun autre type d'interaction adatome-adatome que la répulsion ne jouait de rôle significatif. Dans ce domaine, il y a ce que l'on pourrait appeler une mise en ordre bidimensionnelle d'un système "essentiellement répulsif". C'est en fait l'image classique du recouvrement bidimensionnel par un métal alcalin au moins aux faibles recouvrements. L'idée nouvelle est que nous vérifions la loi $\theta_{Cs} \propto L^{-2}$ et le fait que la couche est bien à l'équilibre.

Aux plus forts recouvrements et en dessous de 400 K, le dépôt de césium semble suivre la même loi jusqu'à la complétude de la première couche et cela alors que les adatoms alcalins ne forment plus de dipôles isolés [1]. Mais, comme pour K/Ag(100) [2] cette couche est métastable et, par chauffage au-dessus de 450 K, on trouve, dès $\theta_{Cs} \geq 0,17$, l'arrangement que l'on a entre 160 K et 300 K, au voisinage de la saturation ($\theta_{Cs} \geq 0,25$). Cet arrangement est stable sur un large domaine de recouvrement ($\theta_{Cs} = 0,17-0,26$) et, aux faibles recouvrements au moins, il ne peut correspondre qu'à des îlots et donc à des interactions attractives entre adatoms. Il y a là un système très semblable à celui décrit récemment par MODESTI et coll. [2].

Le système Cs/Ni(111) est métastable sur un très vaste domaine de recouvrement ($0,17 < \theta_{Cs} \leq 0,25$ et $110 \text{ K} < T \leq 450 \text{ K}$). Aux plus hautes températures, les structures sont à peine observables par diffraction d'électrons lents : c'est dire que rien ne pousse à croître la température d'observation et de recuit! Et pourtant ce système est métastable. La remarque faite par ARUGA et coll. prend tout son sens : "Il faudra réexaminer de nombreux systèmes alcalin/métal...avant que la description proposée ici [interactions attractives à fort recouvrement mise en évidence, dans ce cas-là, K/Cu(100), à haute température] reçoive sa pleine justification" [3]. En d'autres termes, parmi les quelques systèmes alcalin/métal connus, combien le sont à l'équilibre ? Quel caractère de généralité ont les interactions attractives entre adatoms alcalins ?

Le dépôt de lithium se comporte de façon bien différente en ce sens qu'il ne présente jamais de structure dominée par la répulsion dipôle-dipôle. A recouvrement croissant, la première structure vue par diffraction d'électrons lents est rencontrée à un recouvrement $\theta_{Li} = 0,15-0,17$ beaucoup plus élevé que dans le cas du césium ($\theta_{Cs} \approx 0,045-0,05$), mais elle est très bien ordonnée (taches fines) et commensurable. On

suit ici la tendance prévue par NAUMOVETS [4] : les interactions plus faibles entre adatoms font que la mise en ordre est plus tardive. Par contre l'influence plus marquée de la corrugation du potentiel de surface fait que l'on obtient immédiatement une structure commensurable. L'accroissement du recouvrement produit ensuite une série de structures (3x3), incommensurable (ou commensurable à grande distance - non identifiée), (4x4), (5x5) et (6x6)R30°. Les premières, jusqu'à la structure (4x4) comprise, sont alignées par rapport au substrat et la compression de la couche due à l'accroissement du recouvrement se traduit par des modifications discrètes du paramètre. Les dernières structures, (5x5) et (6x6)R30°, sont tournées mais il n'est pas possible de qualifier la relation entre la rotation et l'écart de paramètre entre adsorbat et substrat. Il n'empêche que l'ensemble est conforme à la description de DOERING [5] pour qui le compromis entre les contraintes dans la couche et la corrugation se traduit par des évolutions discrètes du paramètre (et, éventuellement, de l'orientation de la couche par rapport au substrat).

Ce compromis est donc à l'origine de nombre des transformations qui touchent les arrangements 2D d'atomes alcalins. Il met clairement en jeu le substrat et c'est là une des sources de la richesse des systèmes alcalins/métaux. Mais ce qui se passe dans le cas du césium montre que les contraintes qui affectent la couche 2D peuvent varier du tout au tout en fonction du recouvrement (de répulsif à attractif). C'est là une deuxième source de la richesse des systèmes alcalins/métaux, qui vient exclusivement de l'interaction adatome-adatome, et c'est une propriété spécifique de ces systèmes. Or nous ne savons rien de cette transformation répulsif→attractif qu'aucun calcul n'a abordé. Pourtant, on a vu que, s'il y a querelle sur la nature de la liaison adatome alcalin-substrat métallique (ionique ou covalente), il y a plutôt accord sur les densités d'états électroniques. De plus, des calculs comparatifs ont pu être fait entre recouvrements faibles et recouvrements élevés [6]. Tous les ingrédients semblent donc réunis pour qu'une approche théorique vienne expliquer la nature des interactions attractives entre adatoms alcalins et décrire le passage répulsif-attractif. Ce serait, peut être, le début d'une vue unifiée sur les systèmes alcalins/métaux qui, dans bien des cas, n'apparaissent que différentes.

REFERENCES

- [1] N.D. LANG, S. HOLLOWAY et J.K. NØRSKOV,
Surface Sci. 150 (1985) 24.

- [2] S. MODESTI, C.T. CHEN, Y. MA, G. MEIGS, P. RUDOLF et F. SETTE,
Phys. Rev. B 42 (1990) 5381.

- [3] T. ARUGA, H. TOCHIHARA et Y. MURATA,
Surface Sci. 175 (1986) L725.

- [4] A.G. NAUMOVETS,
Soviet Sci. Rev. A (Phys.) 5 (1984) 443.

- [5] D.L. DOERING,
J. Vac. Sci. Technol. A 3 (1985) 809.

- [6] H. ISHIDA,
Phys. Rev. B 40 (1989) 1341.

ABSTRACT

The chemical nature of an alkali adatom adsorbed on a metallic surface is the likely oldest unsolved question of surface science. However a consensus does exist about the fact that, either polarized or ionized, the alkali adatom gives rise to an intense dipole moment which produces in particular the well known dramatic decrease of the electronic affinity of the surface due to alkali metal adsorption. Consequently, the general belief is that, within a two-dimensional alkali layer, individual dipoles of the alkali adatoms is governed by dipole-dipole repulsive interactions, at least at low coverages, in the isolated adatom limit.

The purpose of the present work was:

(i) to produce evidence about those repulsive interactions in connection with the ordering of an alkali metal adlayer growing on a metallic surface;

(ii) to determine which kind of interaction is dominating the ordering of an alkali layer at high coverages when the concept of isolated dipole no longer holds.

We have chosen to study two systems Cs/Ni(111) and Li/Ni(111). The highly electropositive cesium atom produces a very strong dipole moment upon adsorption. Since Ni(111) has a small corrugation potential with respect to the alkali adatom adsorption, Cs/Ni(111) was a good system to test dipole-dipole interactions. At variance, the corrugation of the lateral potential was expected to play a bigger part in lithium adsorption than in cesium adsorption. The study was performed under ultra-high vacuum conditions by means of low energy electron diffraction, coverages θ_{alkalin} being calibrated and monitored using Auger electron spectroscopy. Two phase diagrams were thus obtained (temperature versus coverage).

Between 100 and 450 K, the Cs/Ni(111) diagram shows phases which parameters are in good agreement with a model dominated by dipole-dipole repulsion: the coverage θ_{Cs} is proportional to the inverse of the square parameter. Further annealings lead to the following conclusions:

(i) the two dimensional layer is stable for coverage lower than 0,12 (atomic ratio - the full monolayer is at a coverage of $\approx 0,25$); in this coverage, the stable two dimensional ordering is actually governed by repulsive interactions;

(ii) the layer is metastable above a coverage of 0,17 and for $0,17 \leq \theta_{\text{Cs}} \leq 0,25$, the structure is independant of the coverage, thus showing that is due to attractive interactions between cesium adatoms.

As expected, the lithium two-dimensional ordering is strongly influenced by the corrugation of the substrate potential since the deposit of Li on Ni(111) produces a series of commensurate structures.

The important observation made in the present work about Cs/Ni(111) meets those made about K/Ag(001) and K/Cu(100) and leads us to wonder whether the transition repulsive interactions \rightarrow attractive interactions, which is today considered as marginal, is general or not. The present work anyway questions the large amount of studies deroted to the bidimensionals ordering of alkali metals since at coverages where interactions can be attractive (high covarages in the monolayers range), the stable arrangement can be hidden by metastable phases which are rarely tested by authors.

UNIVERSITE DE NANCY I

NOM DE L'ETUDIANT: Monsieur FAKE Abdel Ilah

NATURE DE LA THESE: DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE NANCY I
en SCIENCES DES MATERIAUX

VU, APPROUVE ET PERMIS D'IMPRIMER

NANCY, le 18 NOV. 1991 n° 501

LE PRESIDENT DE L'UNIVERSITE DE NANCY I



Résumé

La nature chimique d'un adatome alcalin adsorbé sur une surface métallique est certainement la plus vieille question posée à la science des surfaces et elle n'est toujours pas résolue. Mais tous les auteurs tombent d'accord pour dire que l'adatome alcalin produit un fort moment dipolaire, qu'il soit ionisé ou polarisé : en particulier, cela est avancé pour expliquer la très importante décroissance de l'affinité électronique de surface qui accompagne l'adsorption d'alcalins. Ce même schéma permet de décrire la mise en ordre bidimensionnelle des éléments alcalins comme étant dominée par les interactions répulsives dipôle-dipôle, au moins aux bas recouvrements, dans la limite de l'adatome isolé.

Le but du présent travail est :

(a) de prouver l'existence des interactions répulsives et leur rôle vis-à-vis de la mise en ordre des monocouches de métaux alcalins et

(b) de déterminer quelle sorte d'interaction gère la mise en ordre de couches de métaux alcalins aux recouvrements élevés, là où le concept de dipôle isolé n'a plus de sens.

Nous avons choisi de travailler sur Cs/Ni(111) et Li/Ni(111). Le césium, très électropositif, doit produire un fort moment dipolaire. Comme Ni(111) a un potentiel faiblement corrugué, Cs/Ni(111) est un bon candidat pour mettre en évidence les interactions dipôle-dipôle. Au contraire, on s'attend à ce que la corrugation de surface joue un rôle plus grand dans l'adsorption du lithium. L'étude a été faite sous ultravide au moyen d'un diffracteur d'électrons lents. Les taux de couvertures θ_{alcalin} ont été calibrés et analysés par spectroscopie d'électrons Auger. Nous avons ainsi obtenu deux diagrammes de phases (température/taux de recouvrement).

Entre 100 et 450 K, le diagramme Cs/Ni(111) est formé de phases dont le paramètre suit l'évolution attendue dans un système dominé par les répulsions dipôle-dipôle : le taux de couverture θ_{Cs} est proportionnel à l'inverse du carré du paramètre. Par des chauffages ultérieurs au dépôt, nous sommes arrivés aux conclusions suivantes :

(a) la couche bidimensionnelle est stable pour $\theta_{\text{Cs}} \leq 0,12$ (en rapport atomique - la monocouche complète correspond à un taux de recouvrement de 0,25); dans ce domaine la mise en ordre à deux dimensions de la couche stable est gérée par des interactions répulsives;

(b) pour $\theta_{\text{Cs}} \geq 0,17$, la couche est métastable; pour $0,17 \leq \theta_{\text{Cs}} \leq 0,25$, la structure est indépendante du recouvrement, ce qui montre qu'elle est due à des interactions attractives entre adatoms de césium.

Comme nous nous y attendions, la mise en ordre du lithium subit l'influence de la corrugation du substrat : le dépôt de lithium sur Ni(111) produit une série de structures commensurables.

L'observation importante ici à propos de Cs/Ni(111) recouvre celle faite lors de l'étude des systèmes K/Ag(001) et K/Cu(100) et nous conduit à nous demander si la transition interactions répulsives \rightarrow interactions attractives, qui est aujourd'hui considérée comme marginale, n'est pas en fait très générale. En tout cas, nos observations mettent en cause la description généralement faite des structures des systèmes alcalins/métaux puisque, dans la région des taux de couvertures élevés où les interactions peuvent être attractives, l'arrangement stable peut être caché par des phases métastables que les auteurs cherchent rarement à détecter.

Mots-clés

Ni(111) - Cs - Li - Adsorption - Diagramme de phase - Halo - Structure Commensurable - Structure Incommensurable - Répulsion - Attraction - Diffraction des Electrons Lents - Spectroscopie des Electrons Auger - Chauffage.