



HAL
open science

Etude par diffraction d'atomes d'hélium du système Pb/Cu(110) aux différents stades de formation de la monocouche

Didier Rouxel

► **To cite this version:**

Didier Rouxel. Etude par diffraction d'atomes d'hélium du système Pb/Cu(110) aux différents stades de formation de la monocouche. Chimie. Université Henri Poincaré - Nancy 1, 1993. Français. NNT : 1993NAN10075 . tel-01748615

HAL Id: tel-01748615

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01748615>

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
U.F.R. : S.T.M.P
G.F.D. : Sciences et génie des matériaux

THESE

Présentée pour l'obtention du grade de :

Docteur de l'Université de Nancy I
Spécialité : "Sciences et génie des matériaux"

par

Didier ROUXEL

Ingénieur ESSTIN



**Etude par diffraction d'atomes d'hélium du système Pb/Cu(110)
aux différents stades de formation de la monocouche.**

Soutenue le 11 juin 1993 devant la Commission d'Examen composée de :

M.	B. Mutaftschiev	<i>Président</i>
M.	J. Lapujoulade	<i>Rapporteur</i>
M.	R. Monot	<i>Rapporteur</i>
M.	J. Protas	<i>Examineur</i>
Mme	M. Sauvage	<i>Examineur</i>
M.	C. de Beauvais	<i>Examineur</i>

REMERCIEMENTS

Je remercie Monsieur Boyan Mutaftschiev pour m'avoir accueilli au laboratoire Maurice Letort et dans son équipe du "faisceau moléculaire", et pour avoir dirigé ces travaux.

Je remercie Madame et Messieurs les membres du jury pour avoir accepté de faire partie de ma Commission d'Examen, et de consacrer ainsi un temps précieux à l'étude de ce rapport.

Je remercie aussi Christophe de Beauvais pour m'avoir suivi et conseillé tout au long de cette thèse, tant au niveau théorique qu'expérimental et jusqu'à sa rédaction finale. Ce manuscrit lui doit beaucoup dans son contenu et dans sa forme, et je tiens à lui en rendre hommage.

Je désire également exprimer ma reconnaissance à toutes les personnes de mon entourage scientifique et technique qui m'ont accompagné pendant ces années, et en particulier

à Jean-Jacques Ehrhardt pour son soutien amical et attentif en tant que nouveau directeur du laboratoire,

à Bernard Bigeard pour sa collaboration technique rigoureuse et compétente, et son efficacité lors des réparations de *Cléopâtre*,

à Marc Alnot, Pascal Kissienne et Jacques Lambert pour leurs dépannages-éclairés en matière d'informatique,

à Jean-Marie Génin pour sa lecture attentive du chapitre C.V,

à l'ensemble des chercheurs et du personnel technique pour leur serviabilité et leur bienveillance, et en particulier à Georges Antoine et Jean-Pierre Mihé,

à Marie-Rose Tempère et Christelle Launois pour leur disponibilité, leur gentillesse et leur efficacité jamais démenties, avec une mention spéciale à Christelle pour son assistance dans la frappe de ce rapport,

à mon ami Ahmed Hamdi et tous les étudiants du laboratoire pour leur franche camaraderie.

Je veux enfin remercier globalement tous les acteurs du laboratoire Maurice Letort, qui par leur caractère, leur humour et leur philosophie, ont su entretenir en son sein une atmosphère vivante et chaleureuse, au-delà des remous traversés par celui-ci.

Mais je ne peux clore ce chapitre des remerciements sans rendre hommage à la simplicité et la gentillesse de la famille Moulin, dont la présence discrète assure au chercheur du soir (ou du dimanche) l'accueil d'un laboratoire toujours hospitalier.

PLAN

<i>INTRODUCTION</i>	1
<i>PARTIE A : LA DIFFRACTION D'HÉLIUM</i>	
CHAPITRE A.I : HISTORIQUE DE LA DIFFRACTION D'HÉLIUM	4
CHAPITRE A.II : ÉVALUATION DE L'OUTIL ET CHAMPS D'APPLICATION	7
CHAPITRE A.III : LES OUTILS SCIENTIFIQUES DE LA DIFFRACTION D'HÉLIUM	13
CHAPITRE A.IV : DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL	28
<i>PARTIE B : RÉGION GAZ DE RÉSEAU - C(2X2)</i>	
CHAPITRE B.I : INTRODUCTION	42
CHAPITRE B.II : LES BAS TAUX DE COUVERTURE	47
CHAPITRE B.III : LA FORMATION DE LA C(2X2)	61
CHAPITRE B.IV : FACTEUR DE DEBYE-WALLER EN FONCTION DE θ	76
CHAPITRE B.V : ÉTUDE DE LA C(2x2) A HAUTES TEMPÉRATURES	87
CHAPITRE B.VI : TRANSITION C(2x2) --> P(4x1)	100
CHAPITRE B.VII : RÉSUMÉ ET CONCLUSION DE LA PARTIE B	103
<i>PARTIE C : LA TRANSITION P(4X1) --> P(5X1)</i>	
CHAPITRE C.I : INTRODUCTION	105
CHAPITRE C.II : EXPÉRIENCES A TEMPÉRATURES FIXÉES ET TAUX DE COUVERTURE VARIABLE	107
CHAPITRE C.III : EXPÉRIENCES A TEMPÉRATURE VARIABLE ET A TAUX DE COUVERTURE FIXE	116
CHAPITRE C.IV : LE MODÈLE D'AUBRY	123
CHAPITRE C.V : DIAGRAMME D'ÉQUILIBRE	132
CHAPITRE C.VI : RÉSUMÉ ET CONCLUSION DE LA PARTIE C	137
<i>CONCLUSION</i>	139
<i>ANNEXE</i>	143

INTRODUCTION

L'étude des surfaces occupe une place de choix dans la physique moderne. Cette place est le fruit d'une lente évolution des centres d'intérêt de la science au cours des dernières décennies, à travers le développement fulgurant des techniques. Au début du siècle, la pensée transcendante d'Einstein, Planck et De Broglie avait ouvert l'ère de la physique quantique, relayée dans les années 40 à 60 par celle de la physique nucléaire, qui semble en être un prolongement naturel. Depuis les années 70, l'étude des propriétés physiques des surfaces a pris un véritable essor dans le monde scientifique, grâce essentiellement à la mise au point de puissantes techniques d'investigation, comme la diffraction d'électrons lents.

Pour se convaincre de cet engouement, il suffit d'observer la nature des travaux récompensés par le prix Nobel de physique ces dernières années : de la réalisation du microscope à effet tunnel aux travaux sur les transitions de phases ou les interactions entre atomes, la physique des surfaces a été régulièrement à l'honneur.

Cette physique des surfaces offre en effet au moins deux intérêts fondamentaux. En premier lieu, l'essentiel de notre connaissance de la matière, des interactions entre atomes ou entre molécules nous vient d'une étude de la surface. Ceci provient du fait que beaucoup de grandes techniques d'analyse (la microscopie électronique, la microscopie à effet tunnel, la spectroscopie de force atomique... ou la diffraction d'atomes d'énergie thermique) réside simplement dans l'interaction de l'instrument ou de l'objet diffracté avec les atomes de surface, ou pénètre peu en profondeur (cas de la diffraction d'électrons lents). D'un autre côté, même les techniques typiquement vouées à l'étude du volume, telles la diffraction des rayons X ou de neutrons, ne permettent que des études indirectes à travers la surface : la contribution de cette surface est donc toujours présente, d'où l'intérêt de bien la connaître pour pouvoir s'en affranchir.

En second lieu, toute considération dynamique sur la formation de la matière passe nécessairement par la physique des surfaces. La création d'une nouvelle phase commence toujours par la création d'une surface : l'interface entre la phase mère et la nouvelle phase. Qu'il s'agisse de la formation d'une goutte d'eau ou d'un flocon de

neige, ou de la fusion d'un lingot d'acier, l'évaluation du terme d'interface est essentiel dans la compréhension des phénomènes thermodynamiques qui sont en jeu.

La diffraction d'hélium, appartenant à la famille des techniques de diffraction d'atomes d'énergie thermique, occupe une place un peu particulière dans la panoplie de l'analyseur de surface. C'est une technique imposante et coûteuse, nécessitant des investissements humains et financiers importants. Ceci explique en partie sa rareté (moins d'une vingtaine de dispositifs à travers le monde), l'autre raison étant son développement historiquement tardif.

L'avantage précieux de cette technique est son caractère totalement non perturbateur de la surface, les atomes neutres d'hélium n'interagissant que très peu avec les atomes superficiels (les énergies mises en jeu sont de l'ordre de quelques dizaines de meV pour les énergies incidentes et de l'ordre de l'eV pour les énergies de liaison des atomes de surface), et n'intervenant donc pas dans les processus étudiés. Sa puissance principale réside dans sa sensibilité vis-à-vis d'atomes isolés sur une surface, un atout qui s'avère décisif, par exemple, pour l'étude des premiers stades de la croissance d'une couche cristallographique.

Parmi les systèmes que la technique de diffraction d'hélium est à même d'analyser avec profit, le système Pb/Cu(110) s'est dégagé comme l'un des plus intéressants pour une première étude. Un des avantages du plomb est sa pression de vapeur très basse dans les conditions de travail classiques, ce qui permet une réalisation aisée de couches minces et leur conservation prolongée sans évaporation après dépôt. D'autre part, le plomb est un élément classique d'études des surfaces qui permet souvent la transposition des résultats d'un substrat à l'autre, et leur généralisation. La connaissance du comportement du plomb sur des substrats tels que Bi, Si, Ge, W ou d'autres surfaces du cuivre que la face (110) permet de baliser le champ d'expérimentation. Naturellement, le plomb présente aussi une faible activité chimique vis-à-vis du cuivre, ce qui exclut tout risque d'alliage ou d'interdiffusion aux températures habituelles de travail.

La surface du cuivre (110) offre l'intérêt particulier d'avoir une maille rectangulaire (structure $p \times 2$ mm), ce qui se traduit par l'existence de "canaux" dans une direction. Cette surface se présente ainsi dans son relief principal comme une "tôle ondulée". Ceci privilégie naturellement une adsorption anisotrope des atomes de plomb, et permet une riche étude de phénomènes uni- et bidimensionnels.

Enfin, le système Pb/Cu(110) a lui-même fait l'objet de plusieurs études par différentes techniques, ce qui permet de dégager a priori les grandes étapes de notre recherche.

Le but de ce présent travail est donc d'aller plus loin vers une description exhaustive des phénomènes du système Pb/Cu(110), grâce à une instrumentation originale et particulièrement sensible aux premiers stades de la monocouche.

Mais rappelons, pour conclure cette introduction, cette pensée que l'on a prêtée à Gibbs: "le volume a été créé par Dieu et la surface par le Diable !", illustrant s'il le fallait la singulière complexité de ce domaine d'étude.

PARTIE A

La diffraction d'hélium

Plan de la PARTIE A
LA DIFFRACTION D'HÉLIUM

CHAPITRE A.I : HISTORIQUE DE LA DIFFRACTION D'HÉLIUM	4
I - DES DÉBUTS DIFFICILES	4
II - L'ESSOR DES VINGT DERNIÈRES ANNÉES	5
CHAPITRE A.II : ÉVALUATION DE L'OUTIL ET CHAMPS D'APPLICATION	7
I - ÉVALUATION DE L'INSTRUMENT	7
I.1. Généralités sur la production du jet moléculaire supersonique	7
I.2. Comparaison avec une source effusive	8
I.3. Caractéristiques d'un instrument performant	9
II - CHAMPS D'APPLICATION	10
CHAPITRE A.III : LES OUTILS SCIENTIFIQUES DE LA DIFFRACTION D'HÉLIUM	13
I - ÉQUATIONS GÉNÉRALES	13
I.1. Les relations de Bragg	13
I.2. Équation de Schrödinger	14
I.3. Le choix du potentiel	16
II - ANALYSE D'UN SPECTRE DE DIFFRACTION	18
II.1. Analyse de l'intensité d'un pic de diffraction	18
II.1.1. <u>Influence de la température</u>	
II.1.2. <u>Influence de l'angle d'incidence du faisceau</u>	
II.1.3. <u>Unitarité de l'intensité et autres contributions</u>	
II.1.4. <u>Une approche qualitative de l'intensité</u>	
II.2. Analyse de la largeur d'un pic de diffraction	24
II.3. Position du pic	26
III - CONCLUSION	26

CHAPITRE A.IV : DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL	28
I - DESCRIPTION DU DISPOSITIF	28
I.1. Cléopatre	28
I.2. L'enceinte d'analyse	28
I.2.1. <u>Caractéristiques techniques</u>	
I.2.2. <u>Appareillage associé</u>	
I.2.3. <u>Etuvage</u>	
I.3. L'échantillon	30
I.3.1. <u>Positionnement</u>	
I.3.2. <u>Régulation de la température</u>	
I.4. Le faisceau d'hélium	31
I.4.1. <u>Production du faisceau</u>	
I.4.2. <u>Description de l'appareil</u>	
I.4.3. <u>Énergie cinétique des molécules incidentes</u>	
I.5. La détection	33
I.5.1. <u>Prélèvement du signal</u>	
I.5.2. <u>La détection synchrone</u>	
I.6. Les autres techniques d'analyse	34
I.6.1 <u>Diffraction des électrons lents</u>	
I.6.2 <u>Détection des électrons secondaires Auger</u>	
I.7. Le dépôt de plomb sur l'échantillon	35
I.8. Le nettoyage de l'échantillon	36
I.9. L'ensemble de pompage	36
I.9.1 <u>Pompage de l'enceinte d'analyse</u>	
I.9.2 <u>Pompage des chambres du faisceau moléculaire</u>	
II - PROCÉDURES ET DIFFICULTÉS PRATIQUES	38
II.1. Opérations préliminaires	38
II.2. Temps des expériences et pollution de la surface	38
II.3. Temps de refroidissement de l'échantillon	39
II.4. Réglages de la position de l'échantillon	39

CHAPITRE A.I

HISTORIQUE DE LA DIFFRACTION D'HÉLIUM

I - DES DÉBUTS DIFFICILES

Dès 1930, Estermann et Stern [1] avaient observé le phénomène de la diffraction d'atomes par une surface cristalline, lors d'expériences en vue de déterminer la fonction d'énergie potentielle de cette surface. Les résultats furent analysés et expliqués en 1937 par Lennard-Jones et Devonshire [2], mais plus fondamentalement c'était la démonstration de la théorie de De Broglie sur la dualité onde-corpuscule, appliquée à une espèce très "matérielle" : l'atome.

Cependant, alors que la diffraction d'électrons mise en évidence vers la même époque (1927) [3] évolua assez rapidement jusqu'à devenir, dès la fin des années 50, l'un des principaux instruments d'exploration de la physique des solides, la diffraction d'hélium connut après ces premières observations un marasme de plusieurs décennies. Le retard fut tel qu'aujourd'hui encore, la diffraction d'électrons avec ses innombrables variantes reste la méthode d'analyse de surface par excellence, aux dépens de la diffraction d'hélium.

Ce développement laborieux en tant qu'outil d'exploration de surface s'explique simplement par les mauvaises performances des sources de faisceaux moléculaires à cette époque, et jusqu'à la fin des années soixante. En l'occurrence, les cellules effusives utilisées (de type Knudsen) donnaient des faisceaux largement non-monochromatiques ($dv/v = d\lambda/\lambda = 0,95$!). Un sélecteur de vitesse (écorceur) rajouté à la collimation nécessaire pour avoir un faisceau fin sur la surface ne laissait qu'une intensité presque inutilisable.

L'autre grand handicap aujourd'hui surmonté est d'ordre physique : les premières images de diffraction par des métaux ne furent observées qu'en 1971, car pour cette classe d'éléments la surface se comporte plus ou moins comme un miroir parfait, et spécialement les faces denses alors étudiées. Il en résulte par ailleurs qu'aucun modèle théorique de la diffraction d'atomes sur métaux ne fut proposé avant cette époque, ce qui ne stimulait guère les études dans ce domaine. C'est par l'observation de certaines perturbations périodiques, telles des marches, ou des canaux (faces (110) d'un cristal fcc

par exemple), que la diffraction d'hélium a su démontrer non seulement son opérativité mais aussi sa puissance d'analyse, due à sa sensibilité particulière aux accidents périodiques de surfaces, et susciter ainsi un regain d'intérêt en sa faveur.

Cette évolution difficile fut marquée par quelques étapes décisives, en premier lieu desquelles les travaux théoriques de Kantrowitz et Grey [4] en 1951, dont l'idée était de remplacer l'effusion classique par le mouvement ordonné d'un jet supersonique. En 1954, Becker et Bier [5] montrèrent expérimentalement la valeur de cette méthode en parvenant à produire des faisceaux moléculaires intenses d'hydrogène. Cette technique qui exige de grandes vitesses de pompage, fut alors développée dans plusieurs laboratoires, dont celui du CERN à Genève (Keller et al, 1960) [6], de Saclay (Thirion et al., 1960) [7] ou de Princetown (Fenn et Deckers, 1963) [8]. Enfin sur le plan théorique, Ashkenas et Serment (1966) [9] contribuèrent un peu plus tard à une description plus complète du jet libre, et plus généralement à la définition théorique et technique d'un instrument d'analyse désormais performant.

II - L'ESSOR DES VINGT DERNIÈRES ANNÉES

Dès la fin des années soixante, l'intensité du faisceau et sa monochromaticité furent en effet simultanément améliorées de plusieurs ordres de grandeur. En même temps se développèrent des méthodes d'ultra-vide ainsi que de préparation et de caractérisation des surfaces, et ces facteurs conjugués permirent enfin une rapide croissance de nos connaissances en ce qui concerne les phénomènes qui régissent la diffusion élastique ou inélastique d'atomes sur une surface.

Parallèlement, le choix de l'espèce diffractante a priori ouvert à de nombreuses molécules ou atomes (isotopes de l'hydrogène, néon, hélium...), se resserrait autour de l'atome d'hélium. Celui-ci, apprécié pour son interaction principalement élastique avec la surface qu'il doit à sa faible masse, est aujourd'hui plébiscité pour sa neutralité chimique vis-à-vis de cette surface et sa faible énergie cinétique incidente, qui font de la diffraction d'hélium un instrument fiable ne perturbant pas sa mesure.

Le véritable essor de la diffraction d'hélium apparaît donc au début des années soixante-dix, avec l'obtention par Tendulkar et Stickney [10] des premiers pics de diffraction autres que le pic spéculaire sur une surface métallique (en l'occurrence la face (112) du tungstène). Jusqu'à cette date, les chercheurs s'étaient cantonnés en ce qui concerne les métaux dans l'étude de surfaces denses et "plates" ((100) ou (111) par exemple) dont la corrugation est lissée par la délocalisation des électrons. Ces pics de diffraction que l'on observe aujourd'hui aisément grâce à l'affinement des techniques

(comme ceux du cuivre (110) [11] ou de l'argent (111) [12]) leur étaient alors inconnus expérimentalement.

Leur découverte amorça toute une série d'études sur les surfaces vicinales, c'est à dire les surfaces cristallographiques à marches. Celles-ci, relativement simple à modéliser en raison de l'unidimensionnalité fréquente de leur périodicité, ont été bien étudiées par J. Lapujoulade dans l'exemple du cuivre qui nous intéresse plus spécialement : Cu(117) en 1977 avec Lejay [13], Cu(113) et Cu(115) avec Perreau en 1983 [14], auxquelles il faut ajouter les études de transitions rugueuses de Cu(115) et Cu(1 1 11) [15].

Outre ces études de surfaces métalliques, les structures ordonnées de surface d'autres éléments ou composés chimiques ont été largement explorées. Citons pour les premières années d'engouement les halogénures alcalins (NaCl : 1974 [16], NaF : 1975 [17], LiF : 1976 [18], KCl : 1977 [19]), les semi-conducteurs (Si : 1978) [20], ou encore le graphite (1978) [21].

D'une manière plus générale, le premier grand domaine d'investigation suscité par cette nouvelle génération de faisceau moléculaire fut l'étude des structures ordonnées de surface, et de façon croissante celle des surstructures adsorbées sur des substrats de natures différentes.

Puis les travaux de Toennis, en 1980 avec Brusdeylins et Doak [22], puis en 1984 [23], mirent en exergue une nouvelle potentialité de notre technique en l'espèce de la diffusion inélastique des atomes d'hélium comme moyen d'étude de la dynamique de surface. Ils ouvrirent un nouveau champ d'application très exploré depuis une décennie.

Aujourd'hui enfin, les études de surfaces désordonnées, de transitions de phases et d'une manière générale de l'évolution des structures en densité ou en température sont désormais devenues courantes, et parfaitement assumées par la technique de diffraction d'hélium.

CHAPITRE A.II

EVALUATION DE L'OUTIL ET CHAMPS D'APPLICATION

La diffraction d'atomes a longtemps été placée en comparaison avec la diffraction d'électrons, et ce en sa franche défaveur. Nous avons vu que ceci était dû au développement laborieux des techniques de faisceaux moléculaires. Mais ce retard de maturité est désormais comblé, et la diffraction d'atomes thermiques compte désormais parmi les grands outils d'étude de surface, au même titre que la diffraction de rayons X, de neutrons thermiques ou d'électrons de basse énergie. En regard de cette dernière, apparue à la même époque et naguère reine en ce domaine, la diffraction d'hélium se présente même aujourd'hui comme un outil nouveau et plein d'avenir, tant ses possibilités restent encore à épuiser.

I - EVALUATION DE L'INSTRUMENT

I.1. Généralités sur la production du jet moléculaire supersonique

Le jet ou faisceau moléculaire supersonique est obtenu par détentes successives, dans plusieurs chambres, d'un gaz sous pression. Le passage du réservoir de gaz à haute pression (80 bars), ici de l'hélium, aux chambres sous vide poussé (10^{-9} mbar) engendre une détente adiabatique. De cette détente résulte un jet supersonique ainsi qu'un refroidissement du gaz en expansion à travers la chambre, les lignes de courant définissant une zone "sans à-coups", c'est à dire sans choc entre molécules, centré sur le coeur du faisceau [27, 28].

Soit T_0 la température de l'hélium avant la détente, et T la température du faisceau aux abords de l'échantillon, le refroidissement du gaz en expansion s'exprime par la relation suivante :

$$\frac{T_0}{T} = 1 + \frac{(\gamma - 1)}{2} M^2$$

où $\gamma = C_p/C_v = 5/3$ pour un gaz monoatomique, et où M est le nombre de Mach.

L'énergie des atomes du faisceau d'hélium est donnée par :

$$E = \frac{\gamma}{\gamma - 1} k_B T_0 = \frac{5}{2} k_B T_0$$

où k_B est la constante de Boltzmann, et il en résulte une certaine longueur d'onde de De Broglie λ associée aux atomes d'hélium, par la relation :

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad \text{avec} \quad k = \frac{2\pi}{\lambda}$$

(\hbar est la constante de Planck réduite, m la masse d'un atome d'hélium et k le vecteur d'onde associé aux atomes incidents). Remarquons que la détente adiabatique provoque un accroissement de l'énergie cinétique des atomes, de $\frac{3}{2} k_B T_0$ dans le réservoir à $\frac{5}{2} k_B T_0$ au sein du faisceau d'hélium.

L2. Comparaison avec une source effusive

L'écorceur, c'est-à-dire le diaphragme qui ne préleve que le coeur du faisceau, joue un rôle analogue à l'orifice de sortie du réservoir dans le dispositif de production d'un faisceau traditionnelle à source effusive. Sa géométrie alliée à la détente supersonique du gaz permettent néanmoins d'atteindre des performances bien supérieures à celles d'une source classique.

En premier lieu, l'intensité du faisceau dans la chambre d'analyse est augmentée du fait de la plus grande densité du jet à l'entrée du premier diaphragme (écorceur ou orifice effusif). La présence d'une buse d'entrée impose en effet aux molécules un diaphragme préliminaire, c'est à dire un axe privilégié de déplacement dès la chambre d'émission (figure 1.A.II).

En second lieu, la distribution spatiale des molécules est ellipsoïdale en sortie de l'écorceur, et non sphérique (loi du cosinus) comme dans le cas d'une source effusive. La raison en est qu'à des valeurs élevées du nombre de Mach, la vitesse moyenne des molécules dans la direction axiale du faisceau devient prépondérante devant les vitesses radiales. On a ainsi une expansion privilégiée du jet dans la direction de l'échantillon à analyser.

Influence du nombre de Mach

D'autre part, la distribution des vitesses axiales fait elle-même intervenir la valeur du nombre de Mach de façon essentielle. Le "refroidissement soudain" qui survient lors de la détente adiabatique provoque un resserrement de la plage de

distribution des vitesses (voir figure 2.A.II). Fenn et al. fournissent des chiffres qui illustrent cette remarquable monochromaticité [27] : pour une source effusive (pour laquelle le nombre de Mach est nul), environ 11% des molécules du jet ont leur vitesse comprise dans un intervalle de 5% autour de la vitesse moyenne. Cette proportion atteint 47% si le nombre de Mach est de 10, et 80% pour un nombre de Mach de 20 (figure 2.A.II). Une largeur de distribution des vitesses aussi faible permet par exemple d'envisager une étude des phonons de surface et de la dynamique des interactions gaz-surface.

L3. Caractéristiques d'un instrument performant

En ne prélevant que le coeur du faisceau, dense et monocinétique, on atteint aujourd'hui des valeurs remarquables pour l'intensité du faisceau moléculaire, de l'ordre de 10^{19} at/stérad.s, et des valeurs parfois inférieures à 1% pour sa monochromaticité $\Delta\lambda/\lambda$. Rappelons que les premiers faisceaux moléculaires, à source effusive, présentaient des rapports $\Delta\lambda/\lambda$ de l'ordre de 95%. Dans notre cas, $\Delta\lambda/\lambda$ est de l'ordre de 1.5%.

Longueur d'onde associée aux atomes d'hélium

La première caractéristique de cette technique est la longueur d'onde associée à la particule incidente, en l'occurrence l'atome d'hélium. Cette longueur d'onde λ est de 0.57 Å à température ambiante, soit un vecteur d'onde associé:

$$k = 11.02 \text{ \AA}^{-1}$$

λ peut varier de 0.4 Å à 1.4 Å dans les gammes de températures courantes (200 K à 700 K), en modifiant la température du gaz à l'entrée de la tuyère du faisceau, ce qui permet d'ajuster la longueur d'onde selon le système étudié.

Cet ordre de grandeur pour la longueur d'onde signifie que l'atome d'hélium d'énergie thermique est un objet diffracté approprié pour explorer des phénomènes de l'ordre de l'angström, et qu'il est en particulier l'intermédiaire idéal pour étudier la structure des phases de surface (la distance entre atomes de surface est typiquement de quelques Å).

Energie cinétique des atomes d'hélium

L'énergie cinétique correspondante est de l'ordre de 10 à 300 meV selon la température. Ces énergies sont assez faibles pour ne perturber la surface en aucune façon, ce qui n'est pas le cas des autres techniques de diffraction dont les particules pénètrent au moins les premières couches de la matière et interagissent nécessairement

avec elle. En fait, l'hélium, gaz noble et chimiquement neutre, est rétrodiffusé à une distance de 3 à 5 angströms de la surface, et "ressent" ainsi la topographie de son potentiel de corrugation sans entrer réellement en contact avec elle [29].

Le faisceau étant monochromatique, la variation de l'énergie cinétique des atomes incidents peut être mesurée à 1 meV près. Ces pertes ou ces gains d'énergie rendent compte de la diffusion inélastique de surface et peuvent permettre une approche particulièrement riche et précise de l'étude des phonons de surface.

Section efficace de diffusion

Dernière caractéristique très précieuse, la section efficace de diffusion d'hélium pour une molécule adsorbée est très importante par rapport aux autres techniques d'analyse (de l'ordre de 100 \AA^2 pour un atome isolé, soit un facteur 10 par rapport à "l'aire" d'un atome). Cela introduit une sensibilité extrêmement grande vis à vis du moindre désordre de surface, qui permet de caractériser en détail ce désordre dont le rôle est central pour la formation et les transitions de phases. En particulier, le contrôle de très faibles dépôts est possible, cette technique détectant des variations de taux de couverture inférieures à 0.01 monocouche.

II - CHAMPS D'APPLICATION

Les études structurales

Les grands domaines d'application découlent directement des atouts techniques dont nous venons de parler. En premier lieu, nous avons l'étude des structures de surface bien ordonnées, d'un monocristal seul ou recouvert d'un adsorbat. L'intensité des pics de Bragg nous donne des informations sur le champ d'énergie potentielle avec lequel l'atome diffusé interagit, et sous réserve du calcul de grandeurs comme le facteur de structure, leur position nous donne l'arrangement géométrique des atomes de surface. Dans le cas du dépôt, outre la nature des surstructures observées selon la densité de la couche adsorbée, cette technique permet d'étudier les équilibres dynamiques sur la surface, sous faisceau moléculaire et donc "en temps réel": transformation de phases bidimensionnelles (en fonction de la densité de surface), transformations ordre-désordre (en fonction de la température du substrat), températures de fusion, nature des transitions entre structures, en un mot le diagramme des phases de l'adsorbat sur le monocristal peut ainsi être déterminé.

Un vide élevé, exigé par l'appareil, règne dans l'enceinte en dehors du trajet du jet moléculaire. Toute autre technique d'analyse de surface (spectroscopie Auger, UPS,

XPS, DEL, etc...) peut donc être utilisée conjointement et in situ. Dans ce domaine d'application, la gamme étendue de températures de surface et d'énergies du faisceau incident permet d'envisager un large éventail de systèmes : gaz rares ou molécules organiques sur graphite ou monocristaux métalliques, gaz réactifs (O_2 , H_2O , CO , $NO...$) sur des surfaces métalliques, vapeurs métalliques sur des surfaces de métaux ou semiconducteurs, etc...

Etude du désordre de surface

En second lieu se trouve l'étude in situ des surfaces désordonnées, par exemple aux premiers stades du dépôt lorsque l'adsorbat, peu contraint par la densité, se comporte en gaz de réseau. Un autre exemple caractéristique de ce type d'étude est celui des transitions rugueuses. La sensibilité de cette technique aux moindres perturbations de surface, dues à la présence de marches monoatomiques, de défauts structuraux, d'adatoms et lacunes superficiels ou d'atomes étrangers, s'est avérée fructueuse et doit permettre d'aller encore beaucoup plus loin dans la compréhension des processus élémentaires à l'interface solide-gaz. Celle-ci souffre en effet trop souvent de conditions expérimentales inadéquates, telle que la perturbation des états d'adsorption en diffraction d'électrons.

Etude de la diffusion inélastique

Une autre grande utilisation concerne la diffusion inélastique des atomes d'hélium, faible mais néanmoins existante, et utilisée pour analyser la dynamique de surface. De façon analogue aux neutrons pour les solides tridimensionnels, les atomes d'hélium ont des énergies cinétiques assez proche de l'énergie de transfert des phonons de surface, leurs permettant des échanges d'énergie avec ces phonons et la création ou l'annihilation de ceux-ci. La distinction de la fraction de molécules réfléchies élastiquement de celle des molécules ayant interagi avec les phonons de surface, et l'étude de l'anisotropie de ces interactions, fournissent des informations précieuses sur les états faiblement liés précédant la chimisorption, ou encore les coefficients d'accommodation thermique du système. La mesure de cette diffusion inélastique est en outre généralement assez précise pour permettre la construction des courbes de dispersion des phonons de surface. A cet effet, un appareillage de mesures de temps de vol est alors associé au faisceau moléculaire.

Etude de la cinétique des processus élémentaires

Un dernier thème est l'étude de la cinétique des processus élémentaires lors de l'adsorption et de la désorption d'un gaz sur une surface solide, qu'elles soient ou non

accompagnées de réactions chimiques. La précision apportée par la détection synchrone, liée à la pulsation du faisceau moléculaire, permet la mesure des constantes cinétiques de ces processus élémentaires (temps de séjour, constantes de diffusion superficielles ou de réaction, etc...) ainsi que la vérification des modèles cinétiques. L'extension de ce champ d'application doit ouvrir des possibilités nouvelles dans l'étude des processus catalytiques.

Dans le cadre de cette thèse, l'utilisation du faisceau d'hélium a été circonscrite aux deux premiers domaines d'application évoqués. Cet instrument nous a ainsi permis l'étude des évolutions structurales, en taux de couverture et en température, d'une couche plus ou moins dense de plomb adsorbée sur une surface (110) de cuivre, avec les phénomènes qui leurs sont associés (transitions ordre-désordre en température, transitions continues ou du premier ordre en fonction du taux de couverture, évolution en escalier du diable, etc...). Nous avons pu d'autre part effectuer l'étude des très bas taux de couverture (à moins d'un centième de monocouche adsorbée) et mettre en évidence les lois suivies par le gaz de réseau dans cette région du diagramme des phases. L'étude complète de ce système a ainsi pu être réalisée, de la surface de cuivre nue à la monocouche de plomb adsorbée.

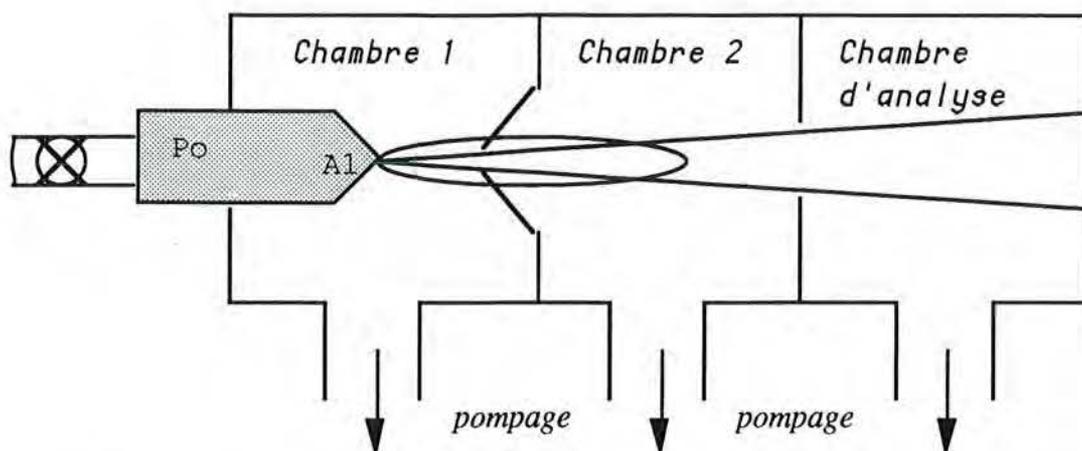


Figure 1.A.II : Schéma de principe du générateur de faisceau moléculaire. L'écorceur entre la première et la seconde chambre ne prélève que le coeur du faisceau. Dans notre cas, le générateur de faisceau d'hélium comporte deux écorceurs en série, soit trois chambres avant l'enceinte d'analyse.

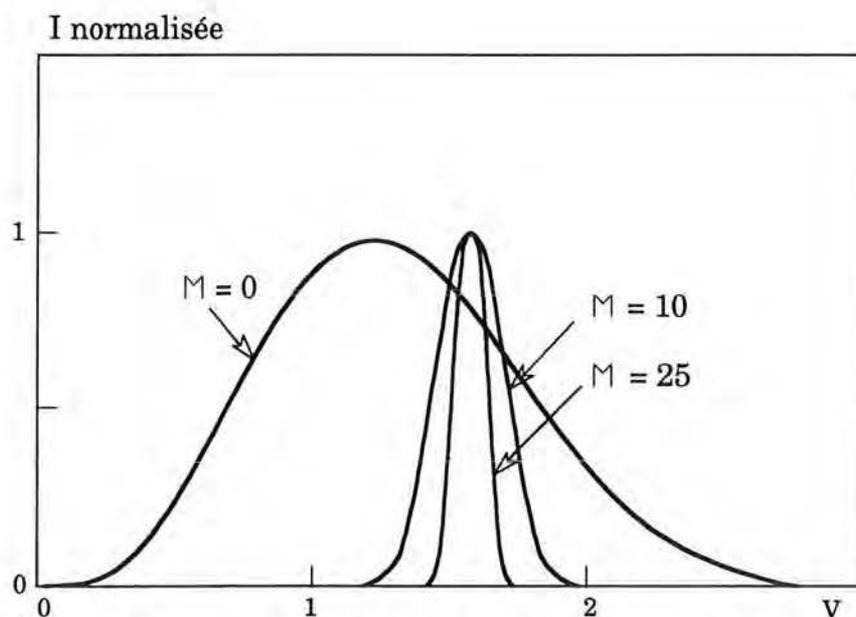


Figure 2.A.II : Distribution des vitesses du faisceau d'hélium en fonction du nombre de Mach. L'intensité normalisée du faisceau est représentée en fonction de la vitesse relative des atomes : $V = v / (2k_B T_0 / m)^{1/2}$. L'augmentation du nombre de Mach provoque une augmentation de la vitesse moyenne et surtout un resserrement de la plage des vitesses.

CHAPITRE A.III

LES OUTILS SCIENTIFIQUES DE LA DIFFRACTION D'HÉLIUM

I - EQUATIONS GÉNÉRALES

I.1. Les relations de Bragg

Un faisceau de particules d'énergie définie diffracté par une surface cristallographique se divise en une série de faisceaux, distribuée selon certaines directions discrètes : les directions de Bragg. Celles-ci sont déterminées par la quantité de mouvement incidente des particules et répondent à certaines conditions de diffractions : les conditions de Bragg (voir figure 1.A.III) :

$$\boxed{\vec{k}_{f\parallel} = \vec{k}_{i\parallel} + \vec{G}} \quad (1)$$

où $\vec{k}_{f\parallel}$ et $\vec{k}_{i\parallel}$ sont les composantes parallèles à la surface des vecteurs d'onde \vec{k}_i et \vec{k}_f associés aux particules, respectivement dans l'état final et initial, et où \vec{G} est un vecteur du réseau réciproque :

$$\vec{G} = 2\pi(n\vec{a} + m\vec{b})$$

(n et m entiers, a et b vecteurs de base du réseau réciproque).

L'équation (1) est complétée par la condition requise de conservation de l'énergie, qui prend la forme :

$$(\vec{k}_{f\parallel} + \vec{k}_{fz})^2 = (\vec{k}_{i\parallel} + \vec{k}_{iz})^2 \quad (2)$$

où \vec{k}_{iz} et \vec{k}_{fz} sont les composantes de \vec{k}_i et \vec{k}_f normales à la surface. Rappelons qu'un vecteur d'onde \vec{k} est défini comme le vecteur dans la direction de propagation du flux d'amplitude $\frac{2\pi}{\lambda}$, λ étant la longueur d'onde associée aux particules donnée par la relation de De Broglie :

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

avec \vec{p} : quantité de mouvement des particules et h : constante de Planck. En d'autres termes, le vecteur d'onde est la quantité de mouvement exprimée en unités \hbar :

$$\vec{k} = \frac{\vec{p}}{\hbar} \quad (3)$$

Le faisceau est diffracté dans le demi-espace en regard de la surface diffractante en une série de pics de diffraction, dont les positions angulaires nous permettent, par le truchement des équations (1) et (2), de déterminer les périodicités de la structure observée.

I.2. Equation de Schrödinger

En ce qui concerne l'intensité des pics de Bragg, dont nous voulons naturellement extraire le maximum d'information, il est nécessaire d'introduire l'équation de Schrödinger et de la résoudre avec les conditions aux limites appropriées.

En effet, contrairement à la position des pics, cette intensité dépend de la nature du champ d'énergie potentielle $V(r)$ dans lequel se déplacent les particules diffractées.

L'équation de Schrödinger à résoudre se présente sous la forme :

$$\boxed{[E + V(r)]\psi(\vec{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\vec{r})} \quad (4)$$

E étant l'énergie cinétique des atomes d'hélium, qui on l'a vu peut s'écrire :

$$E = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

Cas général

Dans le cas général, on introduit la fonction de Green et la solution de cette équation différentielle peut se mettre sous la forme :

$$\psi(r) = \Theta(r) + \int G(r, r') V(r') \psi(\vec{r}') dr'$$

Cette équation intégrale de la diffusion est la somme de deux termes représentant respectivement l'onde incidente et les ondes réfléchies.

En ce qui concerne le premier terme, une particule incidente loin de la surface est généralement représentée par une onde plane, de la forme :

$$\psi(\mathbf{r}) = \Theta(\mathbf{r}) = e^{i\vec{k}_{//}\cdot\vec{r}}$$

Il reste à calculer le second terme qui représente la fonction d'onde diffusée par le potentiel $V(\mathbf{r})$. On peut exprimer la fonction de Green en fonction des fonctions propres de l'hamiltonien :

$$\Phi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$$

ce qui donne l'expression (qu'il faut calculer) :

$$G(\vec{r}, \vec{r}') = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{1}{(2\pi)^3} \int \frac{\Phi_{\vec{k}}(\vec{r})\Phi_{\vec{k}}^*(\vec{r}')}{k_{//}^2 - k^2 - i\varepsilon} d\mathbf{k}$$

entrant dans la solution de l'équation de Schrödinger.

Cas particulier

Dans le cas particulier de la diffraction d'une onde plane par un potentiel d'interaction périodique, la fonction d'onde recherchée prend une forme plus simple.

La périodicité du potentiel permet en effet d'utiliser le théorème de Bloch et d'écrire les ondes réfléchies sous la forme :

$$\psi(\vec{r}) = e^{i\vec{k}_{//}\cdot\vec{r}} U(\vec{k}_{//}, \vec{r})$$

$U(\vec{k}_{//}, \vec{r})$ est une fonction périodique qui peut être développée en série de Fourier :

$$U(\vec{k}_{//}, \vec{r}) = \sum_{\vec{G}} U_{\vec{G}(z)} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}}$$

et d'autre part, $U_{\vec{G}(z)}$ peut elle-même être représentée par une onde plane loin de la surface, soit :

$$U_{\vec{G}(z)} = A_{\vec{G}} e^{ik_{\sigma}z}$$

$A_{\vec{G}}$ étant l'amplitude de réflexion de cette onde plane.

D'où l'expression finale de l'onde diffractée :

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} A_{\vec{G}} e^{ik_{\sigma}z} e^{i(\vec{k}_{//} + \vec{G})\cdot\vec{r}}$$

qu'il faut ajouter à l'onde incidente pour avoir la fonction d'onde totale:

$$\psi(\vec{r}) = e^{-ik_z z} e^{i\vec{k}_\parallel \cdot \vec{r}} + \sum_{\vec{G}} A_{\vec{G}} e^{ik_{Gz} z} e^{i(\vec{k}_\parallel + \vec{G}) \cdot \vec{r}}$$

Remarquons que cette expression de la fonction d'onde illustre de façon synthétique l'intégralité du problème, à savoir celui d'une onde plane (terme de la forme $e^{i\vec{k}_\parallel \cdot \vec{r}}$) diffractée selon les directions de Bragg (relation de Bragg représentée par le terme en $\vec{k}_\parallel + \vec{G}$), et dont l'intensité est distribuée selon les différents canaux élastiques (distribution exprimée par les amplitudes de réflexion $A_{\vec{G}}$).

Il ne reste en définitive qu'à déterminer le potentiel $V(r)$ pour résoudre l'équation de Schrödinger, et obtenir du même coup une expression de l'intensité de réflexion des pics de diffraction.

1.3. Le choix du potentiel

Le potentiel MDC

Le potentiel le plus couramment utilisé est le modèle très simple du mur dur corrugué. Par définition, ce potentiel sans composante attractive est nul au dessus et infini en dessous de la surface :

$$\begin{cases} V(\vec{r}) = 0 & \text{si } z > \varphi(\vec{R}) \\ V(\vec{r}) = \infty & \text{si } z \leq \varphi(\vec{R}) \end{cases}$$

où $\vec{r} = (\vec{R}, z)$

$\varphi(\vec{R})$ est la fonction de corrugation rendant compte du relief périodique de la surface.

Avec un tel potentiel, la résolution de l'équation de Schrödinger est simplifiée, car le produit de la fonction d'onde par le potentiel est nul pour $z > \varphi(\vec{R})$ (car $V(r) = 0$), et nul également pour $z < \varphi(\vec{R})$ puisque dans ce cas la fonction d'onde $\Psi = 0$ et $\Delta\Psi = 0$ (elle ne pénètre pas sous la surface).

On montre par ailleurs que sur la surface, ce produit est discontinu et s'écrit :

$$V(\vec{r}) \cdot \psi(\vec{r}) = e^{i\vec{k}_\parallel \cdot \vec{r}} \cdot f(\vec{R}) \cdot \delta(z - \varphi(\vec{R}))$$

avec $f(\vec{R})$: fonction source déterminée par les conditions aux limites, et $\delta()$: fonction de Dirac.

L'équation de Schrödinger (4) peut alors être résolue et nous fournit pour l'amplitude de réflexion $A_{\vec{G}}$ l'expression :

$$A_{\vec{G}} = \frac{1}{k_{\vec{G}_z}} \int d^2R f(\vec{R}) e^{-i\vec{G}\cdot\vec{R}} e^{-ik_{\vec{G}_z}\varphi(\vec{R})}$$

Sous l'approximation Eikonale, validée si l'onde est essentiellement diffractée dans le pic spéculaire, la fonction source est égale en tout point de la surface à la fonction d'onde incidente :

$$f(\vec{R}) = A e^{ik_{0z}\varphi(\vec{R})}$$

ce qui nous donne enfin :

$$A_{\vec{G}} = A \int d^2R e^{-i\vec{G}\cdot\vec{R}} e^{-iq_{\vec{G}_z}\varphi(\vec{R})}$$

en définissant A comme une constante de normalisation et $q_{\vec{G}_z} = k_{\vec{G}_z} - k_{0z}$

Potentiel MDC avec puits

Le potentiel MDC avec puits est un simple prolongement du potentiel MDC, auquel on a rajouté un puits de profondeur D pour figurer l'interaction attractive subit par les atomes d'hélium aux abords de la surface. Il se présente donc sous la forme d'une somme d'un terme répulsif V_r et d'un terme attractif V_a :

$$V(\vec{r}) = V_r(z - \varphi(\vec{R})) + V_a(z)$$

Ce puits de potentiel induit une réfraction du vecteur d'onde incident, c'est à dire qu'il modifie simplement sa composante perpendiculaire selon :

$$k_{G_z}^*{}^2 = k_{G_z}^2 + \left(\frac{2mD}{\hbar^2} \right)$$

Notons que cette correction, qui implique un changement de l'angle d'incidence lorsque l'atome pénètre dans le puits, a été introduite dans le potentiel MDC dès le début de l'utilisation de celui-ci.

Le potentiel de Morse

La plupart des travaux du début des années 80 ont été basés sur le potentiel de mur dur avec ou sans puits pour interpréter les intensités de diffraction, et ce avec de bons résultats qualitatifs. Cependant, la tendance est à l'utilisation de potentiels plus réalistes et plus complexes, qui nécessitent de plus en plus des calculs par ordinateur.

Citons le potentiel de Morse corrugué proposé par Armand et Manson [12"] :

$$V(\vec{R}, z) = D \left[\frac{1}{V_0} \exp(2\chi(\varphi(\vec{R}) - z)) - 2 \exp(-\chi z) \right]$$

où V_0 est la composante de Fourier d'ordre 0 de $\exp[2\chi\varphi(\vec{R})]$, et χ la raideur de l'exponentielle. La résolution du potentiel de Morse se fait par itérations successives, qui convergent en particulier dans le cas de la face (110) du cuivre.

Notons que dans ce dernier potentiel, comme dans le potentiel MDC avec puits, la partie attractive n'est pas corruguée (hypothèse de Beeby). La forme générale de ces deux potentiels rend compte de la plupart des surfaces cristallines, en ajustant les paramètres tels que la fonction de corrugation $\varphi(\vec{R})$.

II - ANALYSE D'UN SPECTRE DE DIFFRACTION

Les relations de Bragg sont donc validées aussi bien pour la diffraction d'atomes d'hélium par une surface que pour la diffraction de rayons X dans un solide. Ces relations se traduisent par un réseau de pics de diffraction recueillis non plus sur toute la sphère englobant le solide, comme en rayons X, mais simplement dans le demi-espace en regard de la surface.

Avec notre dispositif expérimental, ces pics ne sont pas enregistrés dans leur intégralité, comme en diffraction d'électrons lents où ils sont recueillis sur un écran. Ils sont balayés par un détecteur passant par leur centre, dont la mesure restitue le profil de leur intensité dans l'espace.

Deux paramètres principaux caractérisent ces pics de diffraction : l'intensité maximum de ce profil, soit par habitude l'intensité du pic, et la largeur à mi-hauteur (généralement notée FWHM : Full Width Half Maximum), mesurée à mi-distance entre l'intensité maximum et le bruit de fond correspondant à la pression résiduelle dans l'enceinte d'analyse.

II.1. Analyse de l'intensité d'un pic de diffraction

Un grand nombre de facteurs interviennent dans cette intensité. Tous ne sont d'ailleurs pas identifiés, puisque les modèles s'y rapportant n'ont de cesse de se complexifier. L'analyse de ces facteurs étant largement développée dans la littérature, nous nous contenterons de les décrire brièvement.

II.1.1. Influence de la température

L'un des plus importants facteurs est la température de la surface diffractante. Chaque atome de la surface, bien que centré sur sa position cristallographique, a une vibration thermique qui lui est propre, affectant ainsi l'intensité du faisceau diffracté. En première approximation, l'atténuation thermique des pics de diffraction est donnée par l'expression de Debye-Waller :

$$I(T) = I_0 e^{-2W(T)}$$

où I_0 est l'intensité à $T = 0$ K et $W(T)$ le facteur de Debye-Waller qui s'écrit sous la forme générale :

$$W(T) = \frac{1}{2} \langle (\Delta \vec{k} \cdot \vec{u})^2 \rangle_T$$

où $\langle \rangle_T$ est la moyenne thermique sur l'ensemble des états, \vec{u} le déplacement d'un atome de la surface et $\Delta \vec{k}$ la différence des vecteurs d'onde incident et réfléchi. Dans la suite du texte, nous appellerons terme de Debye-Waller cette contribution à l'intensité : $e^{-2W(T)}$

Cas du pic spéculaire

Pour le pic spéculaire (réflexion simple ; $n = 0$), on a $\Delta k_x = 0$ et donc :

$$\Delta \vec{k} \cdot \vec{u} = \Delta k_z \cdot u_z$$

On montre par ailleurs en utilisant un modèle de Debye haute température que :

$$\langle u_z^2 \rangle_T = \frac{3 \hbar^2 T}{M k_B T_D^2}$$

où M est la masse d'un atome de surface et T_D la température de Debye de la surface étudiée. La température de Debye est souvent le but de l'étude du facteur de Debye-Waller, car il s'agit d'une grandeur caractéristique apportant des renseignements sur les forces de liaison des atomes de surface.

Ces différentes relations permettent ainsi d'obtenir un ajustement approximatif des courbes expérimentales, amélioré par l'introduction du terme correctif de Beeby (déjà mentionné) dans l'écriture de Δk :

$$W(T) = \frac{1}{2} \left[4 \left(k_i^2 \cdot \cos^2 \theta_i + \frac{2mD}{\hbar^2} \right) \times \frac{3 \hbar^2 T}{M k_B T_D^2} \right]$$

L'effet Armand

Il faut noter que les températures de Debye ainsi obtenues, en ajustant l'équation précédente aux données expérimentales, sont souvent assez différentes des valeurs théoriques données par la littérature. Ceci est dû au fait que ce facteur de Debye-Waller, défini pour les rayons X, ignore la spécificité des atomes d'hélium qui, de par leur taille, interagissent avec plusieurs atomes de surface (typiquement les quatre d'une cellule unité). La prise en compte de "l'effet Armand" [26], engendrant un déplacement $u_{z.\text{apparent}}$ qui est la moyenne (plus faible que pour un seul atome) des déplacements individuels de ces quatre atomes, permet d'introduire dans l'équation une "température de Debye apparente" $T_{D\text{ app}}$ sensiblement plus proche des valeurs théoriques.

D'autres modèles plus perfectionnés, tel celui suggéré par Armand et Manson [25], proposent une résolution plus élaborée du problème de l'atténuation thermique. Nous ne les utiliserons pas dans le cadre de cette étude.

Les autres pics de diffraction

Dans le cas général, c'est-à-dire pour les pics de diffraction autres que le pic spéculaire,

$$\Delta \vec{k} \cdot \vec{u} = \Delta k_x u_x + \Delta k_z u_z$$

u_x et u_z étant les déplacements des atomes parallèlement et perpendiculairement à la surface. Sous l'hypothèse d'un potentiel MDC avec puits, on a :

$$\Delta k_x = nG \quad (G = \text{vecteur du réseau réciproque}).$$

$$\text{et } \Delta k_z = \left(k_i^2 \cos^2 \theta_i + \frac{2mD}{\hbar^2} \right)^{1/2} + \left(k_i^2 \cos^2 \theta_r + \frac{2mD}{\hbar^2} \right)^{1/2}$$

Dans ces conditions, le facteur de Debye-Waller peut être mis sous la forme complète:

$$W(T) = \frac{1}{2} \left\langle \left\{ nG u_x + u_z \left[\left(k_i^2 \cos^2 \theta_i + \frac{2mD}{\hbar^2} \right)^{1/2} + k_i^2 \left[1 - \left(\sin \theta_i + \frac{nG}{k_i} \right)^2 \right] + \frac{2mD}{\hbar^2} \right]^{1/2} \right\}^2 \right\rangle_T$$

On voit que la détermination de $T_{D\text{ app}}$ par ces pics de diffraction devient malaisée, d'autant que dans la moyenne thermique apparaissent des termes $\langle u_x u_z \rangle_T$ illustrant la corrélation des mouvements dans les deux directions.

Il a cependant été montré à l'occasion d'une étude de la surface nue du Cu(110) [30] que ces deux mouvements étaient sans doute totalement découplés, et que l'on obtient de bons ajustements des courbes expérimentales en prenant les hypothèses simplificatrices suivantes :

$$\langle u_z^2 \rangle_T = \frac{3\hbar^2 T}{M k_B T_{Dapp}^2}$$

$$\langle u_x^2 \rangle_T = 0$$

$$\langle u_x \cdot u_z \rangle_T = 0$$

Il en résulte une expression du facteur de Debye-Waller simplifié qui nous permet d'accéder aux valeurs des deux paramètres ajustables D et T_{Dapp}

$$W(T) = \frac{1}{2} (\Delta k_z)^2 \langle u_z^2 \rangle_T$$

$$\text{avec } \langle u_z^2 \rangle_T = \frac{3\hbar^2 T}{M k_B T_{Dapp}^2}$$

$$\text{et } \Delta k_z = \left(k_i^2 \cos^2 \theta_i + \frac{2mD}{\hbar^2} \right)^{1/2} + \left(k_i^2 \cos^2 \theta_r + \frac{2mD}{\hbar^2} \right)^{1/2}$$

II.1.2. Influence de l'angle d'incidence du faisceau

Cas de deux niveaux de diffraction

Un premier effet lié à l'angle d'incidence est une oscillation de l'intensité due à une différence de niveaux de diffraction sur la surface. Une telle différence de hauteur notée h donne lieu à des interférences destructives ou constructives selon l'angle d'incidence. Elle peut provenir d'une distribution aléatoire de terrasses sur une surface nue, soit d'un adsorbat localisé en îlots laissant découvert une partie du substrat, ou encore simplement du relief particulier de la structure diffractante.

Pour le spéculaire, le déphasage loin de la surface s'écrit :

$$\phi = \vec{h} \cdot \Delta \vec{k} = 2h k_i \cos \theta_i$$

Classiquement, l'intensité présentera des maxima lorsque :

$$\phi = 2n \pi \text{ avec } n \text{ entier (interférences constructives) et des minima pour}$$

$$\phi = (2n+1) \pi \text{ (interférences destructives)}$$

Dépendance du facteur de Debye-Waller

Le modèle de Debye-Waller dont nous avons parlé précédemment exprime la dépendance de l'intensité des pics avec la température, mais aussi avec l'angle d'incidence par l'intermédiaire de $\Delta \bar{k}$. A température fixée, le terme de Debye-Waller traduit la baisse de l'intensité du spéculaire lorsque l'angle d'incidence se rapproche de la normale à la surface. Ce phénomène dont nous avons donné plus haut l'expression est prépondérant dans l'analyse quantitative de l'intensité.

Ainsi, pour observer les phénomènes moins marqués, on s'affranchit généralement de cet effet majeur en divisant la courbe expérimentale par le terme de Debye-Waller correspondant.

Effet arc-en-ciel

Un troisième phénomène est souvent observé en liaison avec la variation de l'angle d'incidence. Il s'agit de l'effet arc-en-ciel ("rainbow"), mis en évidence en optique mais observé également dans le cas de la diffraction d'hélium par une surface [31]. Le modèle simple expliquant cet effet stipule que sur un profil de corrugation sinusoïdal, certaines directions de simple réflexion sont privilégiées. Ces directions sont les normales aux parties plates de la corrugation, en l'occurrence les zones autour des points d'inflexion de la sinusoïde (voir figure 2.A.III).

Les pics de diffraction, dont l'angle de diffraction fixée par l'angle incident apparaît suivant une direction "rainbow", voient ainsi leur intensité augmenter, parfois de façon considérable.

II.1.3. Unitarité de l'intensité et autres contributions

L'influence du facteur de structure sur l'intensité est triviale vis-à-vis de la température ou de l'angle d'incidence, puisque ce facteur interdit ou autorise l'existence même du pic de diffraction.

Ce sujet mérite néanmoins quelques mots pour rappeler que l'extinction d'un pic, soit pour des considérations géométriques propres au facteur de structure, soit liée à la sortie du pic du champ d'observation, entraîne une redistribution de son intensité sur l'ensemble des pics restants, ainsi du reste qu'une légère augmentation de la diffusion diffuse. L'intensité est en effet distribuée suivant les canaux élastiques "ouverts", selon le principe d'unitarité du rapport de l'intensité incidente et de l'intensité diffusée.

Ainsi, il n'est pas rare que nous observions un changement de pente dans la croissance d'un pic avec le taux de couverture, au moment de la disparition d'un pic voisin sous l'effet d'un changement de structure. Nous avons de même observé une diminution brutale de l'intensité d'un pic en fonction de l'angle d'incidence, alors qu'un pic intense, jusque-là virtuel aux limites du spectre de diffraction, y faisait son entrée.

Autres contributions

Le facteur de forme, qui intervient par les termes $A_{\vec{G}}$ dans la fonction d'onde, rend compte des différents aspects de l'interaction de l'hélium avec la surface. Il est en particulier intimement lié à la forme et à la taille des objets diffractants, voire même parfois à leur nature. Evaluer cette contribution suppose, on l'a vu, de faire appel à des potentiels réalistes, moins simples que le potentiel MDC avec puits, comme le potentiel de Morse.

La perte d'une partie du faisceau d'hélium par diffusion inélastique, et en particulier la génération des phonons de surface, est une autre contribution malaisée à quantifier.

Enfin, liée aux processus de l'interaction hélium/surface, la section efficace d'un atome de surface gouverne l'intensité du spéculaire, au moins pour les premiers stades de la monocouche. Nous examinerons dans un chapitre ultérieur suivant quelle loi et selon quelles modalités, en liaison avec le système Pb/Cu(110).

II.1.4. Une approche qualitative de l'intensité

Pour conclure sur ce sujet de l'intensité, nous devons faire la part des variations et des contributions que nous nous sommes proposées d'identifier et d'évaluer dans le cadre de ce travail, et de celles dont nous ne nous sommes pas intéressés en pratique. En l'occurrence, nous avons négligé l'influence des variations éventuelles de la diffusion élastique selon les différentes structures, et nous n'avons pu estimer qu'approximativement, par exemple, l'influence de l'unitarité de l'intensité et du facteur de forme des objets diffractants en formation sur la surface.

Il est clair dans ces conditions que nous n'avons pas cherché à quantifier les différentes contributions à l'intensité. Seules ses variations relatives nous ont guidé dans la compréhension des phénomènes en jeu, en faisant varier essentiellement trois paramètres : la température T , l'angle d'incidence θ_i et le taux de couverture en plomb θ .

II.2. Analyse de la largeur d'un pic de diffraction

Longueur de cohérence et largeur de transfert

Un pic de diffraction est idéalement un pic de Dirac, c'est-à-dire un pic de largeur infiniment faible. Cette idéalité suppose que le faisceau incident est une onde plane unique créée à l'infini et diffractée par une surface infinie et cristallographiquement parfaite. Elle demande aussi que cette onde plane soit recueillie par un instrument parfait n'affectant pas la mesure.

En réalité le faisceau incident est, comme son nom l'indique, un faisceau de particules (ou d'ondes) présentant lui-même une certaine dispersion angulaire, et une certaine distribution en vitesse ou en énergie. La surface diffractante est naturellement de taille limitée, et de surcroît ses défauts structurels réduisent encore la taille des domaines cohérents diffractants. Tout appareil de mesure transforme son signal à travers sa "fonction de transfert", ce qui pour la largeur revient à l'intégration d'une "largeur de transfert instrumentale".

Cette dernière notion est à rapprocher du concept de longueur de cohérence, qui est définie comme la taille du domaine fournissant l'information. La limitation imposée par l'appareil de mesure peut être représenté par analogie à l'aide une longueur équivalente sur la surface, reliée à l'augmentation de largeur angulaire du pic par la relation classique :

$$\Delta\theta_d = \frac{\lambda}{W \cdot \cos\theta_d} \quad (1)$$

où λ est la longueur d'onde du faisceau incident, θ_d l'angle de diffraction et W la largeur de transfert en question, exprimée ainsi comme une longueur de cohérence.

Cette largeur de transfert correspond en quelque sorte au champ visuel de l'instrument sur une surface parfaite. Si la taille L des domaines cohérents est plus petite que cette largeur de transfert, c'est L qui sera à l'origine de l'élargissement du pic. En d'autres termes, la largeur de transfert W est la taille limite des domaines cohérents "visible" par l'instrument.

Les différentes contributions à la largeur d'un pic

On distingue généralement quatre sources d'élargissement du pic idéal de Dirac. Trois sont indépendantes de la surface : ce sont celles liées à la largeur du faisceau incident, à la distribution de vitesses des atomes incidents et celle, plus difficile

à exprimer mathématiquement, liée au prélèvement du signal (le détecteur d'ouverture angulaire inférieure à la largeur totale du pic intégrant le signal en le balayant).

Seule la quatrième contribution rend compte de la qualité de la surface, par l'intermédiaire d'une taille moyenne L des domaines cohérents.

Suivant en cela G. Comsa [29], nous assimilons chacune de ces contributions à une gaussienne. Cette approximation, justifiée en pratique, permet de remarquablement simplifier leur analyse, car ces contributions peuvent alors, plus simplement que pour l'intensité, se mettre sous une forme algébrique et synthétique. En effet, si on apparente chacune d'elles à une gaussienne, la gaussienne résultante aura une largeur à mi-hauteur liée aux largeurs individuelles par la relation très simple suivante :

$$|\theta_r|^2 = \sum_j |\Delta\theta_{rj}|^2$$

D'où l'expression de l'élargissement d'un pic :

$$|\Delta\theta_r|^2 = \underbrace{|\Delta\theta_i|^2}_{\text{distribution angulaire}} \cdot \underbrace{\left(\frac{\cos\theta_i}{\cos\theta_r}\right)^2}_{\text{distribution de vitesses}} + \underbrace{\left[\frac{\sin\theta_i - \sin\theta_r}{\cos\theta_r} \frac{\Delta E}{E}\right]^2}_{\text{détecteur}} + \underbrace{|\Delta\theta_{\text{dét}}|^2}_{\text{détecteur}} + \underbrace{\left(\frac{\lambda}{L \cdot \cos\theta_r}\right)^2}_{\text{surface}}$$

A travers cette équation, couramment utilisées dans la littérature, on observe que les deux premières contributions n'entraînent pas d'élargissement pour le spéculaire. La largeur s'avère également sensible, à travers la taille des domaines cohérents, aux défauts structuraux et à toute dégradation de la périodicité (compression ou relaxation des mailles).

Pour conclure sur le problème de la largeur, nous devons remarquer que la possibilité qu'offrent certaines de ces contributions d'être mises sous une forme algébrique (plus facilement que pour l'intensité) ne permet pas pour autant une approche quantitative simple. Des grandeurs telles que la distribution angulaire du faisceau incident $\Delta\theta_i$, la distribution énergétique $\Delta E/E$ ou la largeur de transfert de l'instrument W ne peuvent être estimées qu'expérimentalement. De plus, et peut-être surtout, la contribution du terme de cohérence sur la surface est très délicat à évaluer, car nous n'avons pas d'autre référence objective pour caractériser, par exemple, l'état de perfection cristallographique d'une structure à sa complétion.

Il en résulte que, comme pour l'intensité, notre approche de la largeur sera qualitative, et consistera à estimer l'évolution de la surface à travers l'évolution relative

de la largeur des pics, en prenant soin de garder constantes, pour chaque expérience, toutes les contributions non structurales.

II.3. Position du pic

La position du pic est donnée de façon simple par les directions de Bragg : pour une périodicité "a" révélée sur la surface, apparaissent simultanément une série de pics de diffraction aux positions :

$$\Delta k_{//} = n \frac{2\pi}{a} \quad (\text{\AA}^{-1})$$

avec n entier. Lorsque cette périodicité varie sans être détruite (la structure devenant par exemple incommensurable) la position du pic varie également. Le pic peut alors se déplacer entre deux positions particulières, correspondant à des commensurabilités définies de la surstructure vis à vis du substrat. Ce cas est typiquement celui de la transition entre les structures p(4x1) et p(5x1), que nous aborderons dans la partie C.

Notons que comme pour la largeur du pic, ces distances dans l'espace ne sont pas données en degrés d'angle mais, par convention, en unités de vecteur d'onde c'est-à-dire en \AA^{-1} . Rappelons la relation entre les vecteurs d'ondes et les angles associés (voir figure 1.A.III) :

$$\Delta k_{//} = k_{r//} - k_{i//} = k(\sin \theta_r - \sin \theta_i)$$

Sur les figures présentées dans les parties B et C, la largeur et la position des pics seront donc exprimées par la même grandeur.

L'apparition de parois légères au cours de l'évolution d'une structure peut également se traduire par un léger déplacement de la position des pics, laquelle rend compte de la distance moyenne entre atomes. Cela est dû à la relaxation de la maille grâce à l'espace libre généré par ces parois légères, qui se traduit par un allongement (modéré) du paramètre de maille moyen de la structure.

III - CONCLUSION

La diffraction d'hélium utilise, en vertu du traitement ondulatoire de l'atome, les mêmes lois de diffraction que la lumière ou les particules subatomiques. La position des pics de diffraction est donnée par les relations de Bragg, et leur intensité théorique par la résolution de l'équation de Schrödinger correspondante. Le fait que les atomes d'hélium ne traversent pas la surface (ils sont rétrodiffusés à 3 ou 4 \AA du cristal) est exprimé par la

forme du potentiel qui entre dans la résolution de cette équation (le potentiel de mur dur corrugué par exemple).

Expérimentalement l'intensité des pics, ainsi que leur largeur qui est idéalement nulle, sont fonctions de multiples facteurs liés à l'imperfection du faisceau incident, à l'état structural de la surface ou aux caractéristiques de l'instrument de mesure. Le grand nombre de paramètres et particulièrement ceux liés aux phénomènes de surface (température, angle d'incidence, facteur de structure, potentiel de corrugation...) nous ont conduit à une étude essentiellement qualitative de ces deux grandeurs. Leurs différentes contributions, dont les principales ont été inventoriées dans ce chapitre, n'ont en pratique été évoquées ou examinées que pour interpréter les variations relatives observées. Seule la position des pics, donnée par une expression analytique simple, a été traitée quantitativement. Une telle approche s'est avérée parfaitement suffisante pour l'exploitation de nos résultats expérimentaux.

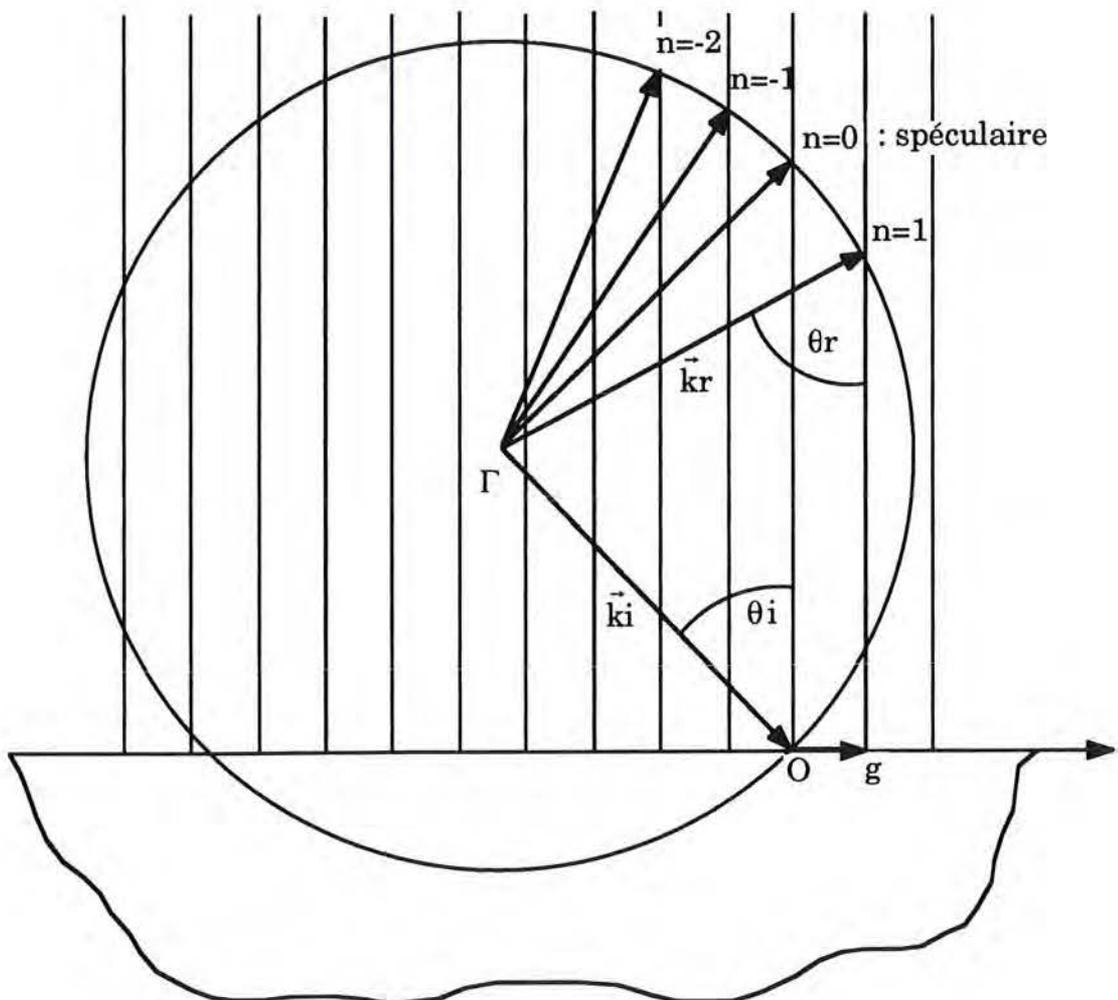
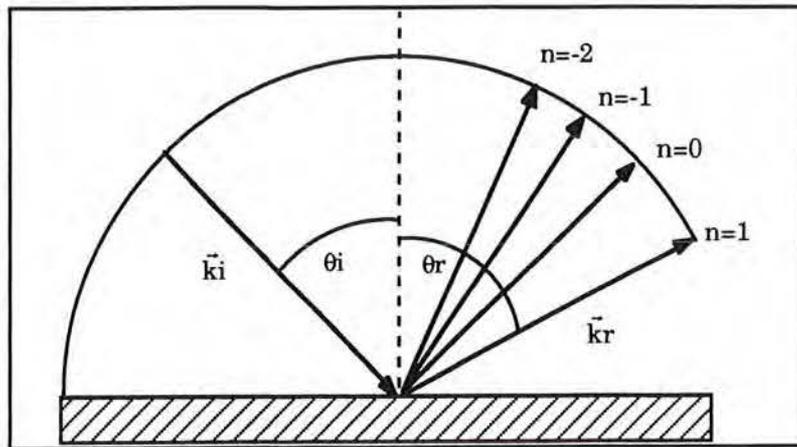


Figure 1.A.III : Schéma général de la construction d'Ewald

Profil de corrugation de la surface (sinusoïdal)

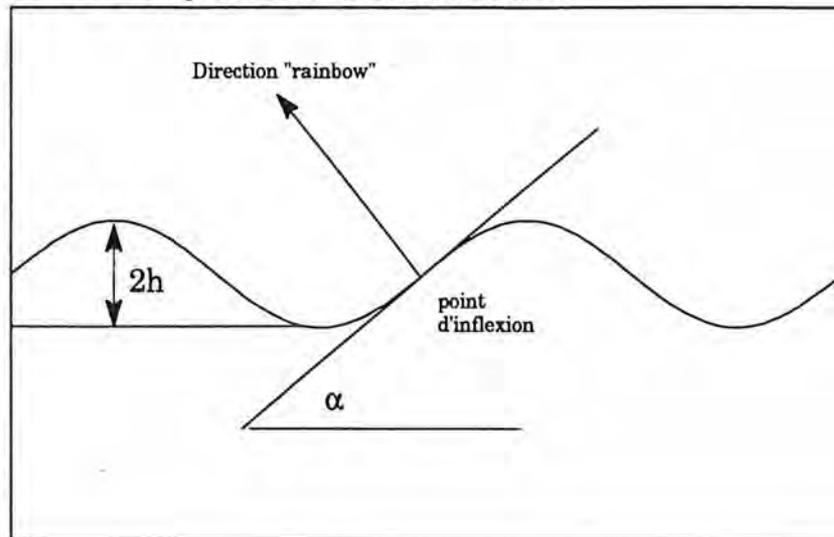


Figure 2.A.III : Directions "rainbow" de réflexion privilégiée.
La simple réflexion du faisceau incident se fait selon l'angle $\theta_r = \theta_i$, mais aussi en partie selon les angles :

$$\theta_r = \theta_i \pm 2\alpha$$

L'angle α est donné par l'expression simple :

$$\alpha = \arctg(-2\pi h/d)$$

où h est l'amplitude et d la périodicité de la corrugation, supposée sinusoïdale en première approximation.

Sur la surface nue du cuivre (110), des directions "rainbow" correspondant à des maxima d'intensité ont été observées pour $\alpha = 4.57^\circ$ (thèse J.M. Bertasio [30]).

CHAPITRE A.IV

DISPOSITIF EXPERIMENTAL

I - DESCRIPTION DU DISPOSITIF

I.1 Cléopâtre

Le projet de la construction du faisceau moléculaire fut conçu dès l'arrivée de Boyan Mutaftschiev à la direction du laboratoire Maurice Letort en 1984. Il a pris forme grâce aux relations privilégiées de certains chercheurs de ce laboratoire avec ceux d'autres laboratoires utilisant cette technique, en particulier le Centre d'Etude Nucléaire de Saclay, l'Institut d'étude des interfaces et de physique du vide de Jülich (IVG-KFA, Allemagne) et le Centre de Recherche sur les Mécanismes de la Croissance Cristalline de Marseille.

La collaboration technique avec le CEN de Saclay fut fructueuse et permis rapidement de dresser les plans d'un dispositif expérimental propre à notre laboratoire, bien que largement inspiré de l'appareillage de Saclay pour certaines de ses parties. C'est pour marquer sa parenté avec son homologue francilien, dénommé Ramsès, que ce dispositif fut baptisé du doux nom de Cléopâtre (figure 1.A.IV).

Si la géométrie de l'enceinte d'analyse est proche de celle de Saclay, la géométrie du faisceau moléculaire a été notoirement modifiée pour réduire son encombrement. Le générateur de faisceau adopté étant de type Fenn et non de type Campargue comme à Saclay, les dessins et les conseils du laboratoire de Jülich furent précieux dans ce domaine pour optimiser les performances de notre jet supersonique.

I.2. L'enceinte d'analyse

I.2.1 Caractéristiques techniques

L'enceinte d'analyse a été spécialement étudiée pour recevoir le générateur de faisceau moléculaire tout en maintenant de multiples possibilités d'extension du dispositif d'analyse, lesquelles sont du reste déjà en partie exploitées. Elle est réalisée intégralement en acier inoxydable, par éléments soudés, en suivant les règles de l'art de l'ultra-vide : citons en particulier les soudures étanches à l'hélium, le

traitement de surface des parois internes, des brides et des joints ultra-vide, soit tout un ensemble de dispositions visant à respecter un taux de fuite inférieur à $2 \cdot 10^{-10}$ mbar.l/s. Il faut dire que cette enceinte est prévue pour fonctionner à une pression de base inférieure à 10^{-10} mbar (en pression résiduelle), ce qui est l'ordre de grandeur que nous atteignons en pratique.

Au nombre des précautions prises, notons que la géométrie et les soudures ont été spécialement étudiées pour que l'étanchéité et les alignements, ainsi que les tolérances des cotes, soient respectés en dépit des étuvages répétés à 300° C sous vide, consécutifs à chaque remise à l'air de l'enceinte, et des dilatations thermiques qui en résultent. Un traitement thermique à 950° C sous vide (selon les procédures imposées par le CERN pour les chambres à ultra vide) a été réalisé avant l'usinage final pour relaxer les contraintes mécaniques internes du matériau. D'autre part, afin d'éviter le dégazage des interfaces piquages-enceinte et brides-piquages, les soudures d'étanchéité ont été réalisées par l'intérieur, et celles-ci ont reçu un polissage avant d'être soigneusement dégraissées, décapées et passivées pour minimiser le taux de dégazage des parois internes.

En ce qui concerne son encombrement, la chambre présente un diamètre de 1.20 m pour un volume proche de 1 m^3 . Elle comprend 50 piquages munis de brides de différentes tailles, de 5 à 60 cm, orientés pour la plupart vers le centre géométrique de l'enceinte, qui est aussi au centre de l'échantillon en configuration expérimentale.

I.2.2. Appareillage associé

Ces multiples piquages offrent la possibilité de monter autant d'appareils ou accessoires que nécessaire à l'expérimentation : des jauges de pression à l'ensemble de pompage, en passant par les moteurs d'asservissement ou le manipulateur d'échantillon...

Voici les principaux appareils utilisés sur l'enceinte, dont nous parlerons plus en détails dans les prochaines sections (figure 2.A.IV).

Au titre de l'appareillage de mesure :

- un diffracteur d'électrons lents (D.E.L. ou LEED) (cf. section I.6)
- un spectromètre Auger (cf. section I.6)
- un spectromètre de masse, utilisé pour identifier les espèces gazeuses résiduelles présentes dans l'enceinte.

- le système de détection du faisceau d'hélium, avec en premier lieu la jauge à stagnation (cf. section I.5)

Au titre de l'appareillage d'analyse "de base" :

- le générateur de faisceau moléculaire (cf. section I.4)
- le manipulateur et support de l'échantillon (cf. section I.3)
- le canon ionique de décapage de l'échantillon (cf. section I.8)
- l'évaporateur pour réaliser des dépôts métalliques (cf. section I.7)
- le hacheur pour le faisceau moléculaire, monté à l'entrée de la chambre en sortie du générateur de faisceau. Ce hacheur fait partie du système de détection synchrone du signal (cf. section I.5).

Au titre du matériel auxiliaire, et pour être complet, citons également la pompe cryogénique, en bout de la chaîne de pompage (cf. section I.9), les moteurs d'asservissement du hacheur du faisceau ainsi que du goniomètre, des jauges ioniques de pression pour la surveillance de la qualité du vide, la voie d'arrivée du gaz pour le décapage... et trois hublots d'observation.

I.2.3. Étuvage

Pour assurer les conditions optimales d'ultra-vide pour l'expérimentation, un étuvage doit être impérativement réalisé après chaque remise à l'air de la chambre principale. Les différentes espèces moléculaires, et en particulier les molécules d'eau adsorbées sur les parois intérieures de l'enceinte, ne sont massivement évacuées qu'après un chauffage de l'enceinte à 250°C et pendant plusieurs jours. Ce chauffage est réalisé par l'installation de résistances chauffantes extérieures, et l'isolation thermique de l'ensemble par la mise en place d'un caisson isotherme.

I.3 L'échantillon

I.3.1. Positionnement

L'échantillon utilisé est un monocristal de cuivre orienté suivant sa face cristallographique (110). Il se présente comme un petit disque de diamètre d'environ 1 cm, et d'épaisseur 1mm. Il est fixé sur le porte-échantillon au fond d'un petit embrèvement par 3 pattes à 120° qui lui interdisent en principe tout mouvement d'avant en arrière ou de rotation sur lui même.

Le porte-échantillon est lui-même solidaire du manipulateur qui ne comporte pas moins de sept degrés de liberté. Les deux degrés de rotation (tilt) autour des

axes X et Y dans le plan horizontal sont réalisés par le déplacement global et manuel du manipulateur sur une calotte sphérique centrée sur le centre géométrique de l'enceinte. Les translations suivant X et Y sont également manuelles et concernent le manipulateur tout entier, contrairement à la rotation autour de l'axe vertical qui ne mobilise que le porte-échantillon.

Enfin, les deux derniers mouvements sont automatisés et seront bientôt pilotés par ordinateur. Il s'agit du déplacement vertical du porte-échantillon, et du degré de liberté supplémentaire, en l'occurrence la rotation de l'échantillon sur lui-même, autour de la normale à sa surface étudiée. Ce dernier mouvement nous est très précieux car il permet, par exemple, de passer très simplement d'une situation où le faisceau est perpendiculaire aux canaux du cuivre à une situation où il leur est parallèle.

I.3.2. Régulation de la température

La température de l'échantillon peut être réglée dans une gamme qui s'étend de -150°C à $+600^{\circ}\text{C}$. Le chauffage est réalisé par un canon à électrons monté à l'arrière de l'échantillon, l'évacuation de chaleur s'effectuant par l'intermédiaire d'un circuit de refroidissement à l'azote liquide. Un thermocouple fixé sur l'échantillon fournit la variable d'entrée d'un régulateur qui pilote l'émission du canon à électrons. Notons que la circulation de l'azote liquide est commandée manuellement.

I.4. Le Faisceau d'hélium

I.4.1. Production du faisceau

Le faisceau d'hélium est obtenu par la détente de l'hélium sous pression dans une série de trois chambres sous vide, à travers une buse d'entrée de $10\ \mu\text{m}$. Le passage d'une chambre à l'autre du système s'effectue à travers un écorceur (skimmer en anglais), élément technologique essentiel dans la production du jet supersonique. Il s'agit d'un petit diaphragme, de géométrie étudiée pour ne prélever que le coeur du faisceau, lieu où les atomes sont monocinétiques et progressent parallèlement à l'axe du faisceau (voir figure 1.A.II). Dans notre cas, le passage à travers trois chambres et donc deux écorceurs est nécessaire pour atteindre les caractéristiques du faisceau exigées par l'expérience, tant du point de vue de la largeur angulaire du faisceau direct (environ 0.5°) que de celui de sa monochromaticité (de l'ordre de 1.5%).

I.4.2. Description de l'appareil

Le générateur de faisceau moléculaire a été entièrement construit au laboratoire Maurice Letort, en s'inspirant de l'appareil réalisé à Jülich [28] qui appartient à la génération de type Fenn [27]. Il est composé de trois chambres équipées de leur propre système de pompage (voir II.9) (figure 3.A.IV).

Une cartouche d'introduction de l'hélium qui est injecté sous haute pression est montée dans la chambre 1. Le faisceau pénètre dans la seconde chambre par l'intermédiaire d'un écorceur de diamètre 0.29 mm, puis dans la troisième chambre à travers un deuxième écorceur, de diamètre de 0.20 mm. Ces trois chambres en série sont de dimensions beaucoup plus modestes que l'enceinte d'analyse, mais l'ensemble présente néanmoins un encombrement important dans la direction axiale du faisceau, heureusement limité par l'agencement particulier des chambres à vide.

Une des mises au point les plus délicates de tout le dispositif expérimental concerne l'alignement parfait du jet moléculaire, dont dépend de façon cruciale l'intensité et la forme du faisceau dans l'enceinte d'analyse. Une table 3 axes associée à la cartouche permet de régler l'alignement de la buse de sortie avec une précision de l'ordre de 10 μm . Chaque écorceur dispose également de réglages dans le plan perpendiculaire au faisceau, les réglages du premier écorceur (en amont) étant directement accessibles de l'extérieur.

Enfin, en sortie de la troisième chambre, une vanne manuelle permet d'isoler l'ensemble du générateur de faisceau moléculaire de la chambre d'analyse, ce qui s'avère précieux lors de la remise à l'air de l'une ou l'autre de ces parties.

I.4.3. Énergie cinétique des molécules incidentes

L'énergie cinétique du faisceau moléculaire, ou sa longueur d'onde de De Broglie associée, est directement liée à la température initiale du gaz, par la relation déjà citée :

$$E = \frac{\gamma}{\gamma - 1} k_B T_0$$

Le chauffage ou le refroidissement de l'hélium à haute pression est prévu au niveau de la cartouche, dotée d'un circuit de refroidissement d'eau ainsi que d'un circuit électrique de résistance chauffante. Les résultats présentés dans le cadre de cette thèse n'ont cependant pas exploités cette potentialité du dispositif : nous avons

travaillé avec un faisceau à température ambiante, ce qui nous fournit une énergie de 63 meV pour le faisceau incident, soit une longueur d'onde de De Broglie de $\lambda=0.57\text{\AA}$

I.5 La détection

I.5.1. Prélèvement du signal

La visualisation de la figure de diffraction fait intervenir un certain nombre d'éléments mécaniques et électroniques, que l'on peut regrouper selon deux classes : ceux relatifs au prélèvement du signal proprement dit et ceux intéressant son traitement, représentés par l'appareillage de détection synchrone.

Le prélèvement du signal, en l'occurrence l'intensité du faisceau d'hélium diffracté par l'échantillon, est assuré par une jauge à stagnation (de type Bayart Alpert). Cette jauge est montée sur un mécanisme goniométrique, consistant en un rail demi-circulaire sur lequel la jauge peut coulisser (figure 4.A.IV). Ce rail peut lui-même décrire un mouvement de rotation autour d'un axe passant par le centre de l'échantillon, et balayer ainsi un quart de sphère, de sorte que la jauge peut prélever tout signal dans ce quart d'espace.

Les mouvements de la jauge (déplacement sur le rail et rotation du rail autour de son axe) sont automatisés et pilotés par ordinateur. Cette jauge est donc pointée vers le centre de l'échantillon quelque soit sa position dans l'espace, et présente une ouverture de 0.1° pour un volume de stagnation de l'ordre de 50 cm^3 . La mesure de la pression instantanée dans la jauge est prélevée et transmise à l'électronique de traitement de l'information.

I.5.2. La détection synchrone

L'amplificateur à détection synchrone est un appareil le plus souvent utilisé pour des mesures de faibles signaux noyés dans un niveau de bruit important. Son fonctionnement est basé sur la périodicité du signal mesuré, et en l'occurrence nécessite de générer physiquement un jet moléculaire pulsé, en hachant le faisceau à l'entrée de l'enceinte d'analyse.

Dans l'appareil à détection synchrone, le signal recueilli est convolué à un signal "de référence", rectangulaire et de même fréquence (d'où techniquement l'importance d'avoir une fréquence de hachage régulière et sans dérive).

On peut démontrer mathématiquement que la détection synchrone permet de réaliser une bande passante extrêmement étroite autour de la fréquence du

signal, qualité décisive puisque la puissance du bruit est proportionnelle à la largeur de cette bande. Notons que ce traitement électronique est efficace jusqu'à plusieurs Mhz, mais que dans notre cas nous sommes plutôt en limite inférieure de fonctionnement. En effet le hacheur masque le faisceau moléculaire à une fréquence de 1.7Hz, déterminée par le temps de réponse de la jauge. Ce temps de réponse relativement long est imposé par le faible diamètre du capillaire de la chambre de stagnation. En pratique, lors de l'échantillonnage d'un pic, par exemple, la jauge doit stationner trois secondes sur chaque point avant d'entériner la mesure.

I.6. Les autres techniques d'analyse

Outre le faisceau moléculaire, nous disposons de plusieurs outils permettant l'analyse des conditions de l'expérimentation ainsi que de l'évolution de certaines caractéristiques de notre échantillon.

I.6.1. Diffraction des électrons lents

L'un des plus utilisés est sans doute le diffracteur d'électrons lents (D.E.L., ou LEED en anglais: low energie electron diffraction). Sa relative facilité de mise en oeuvre et la configuration de l'enceinte d'analyse permettent des observations in situ même en cours de manipulation en diffraction d'hélium ou en spectrométrie Auger. Cette technique nous a permis, entre autres exemples, d'identifier la séquence des phases $c(2 \times 2) \rightarrow p(4 \times 1) \rightarrow p(5 \times 1)$ du plomb sur cuivre (110), avant son étude exhaustive par diffraction d'hélium.

Sur le principe, disons tout d'abord qu'il s'agit de faire l'analyse spatiale des électrons diffusés élastiquement. Le phénomène de diffraction peut être observé grâce au fait que les distances interatomiques et la longueur d'onde associée aux électrons sont comparables. D'autre part le faible libre parcours moyen des électrons dans le solide, c'est à dire leur faible pénétration, donne aux figures de diffraction recueillies un caractère de représentation assez directe de la structure de surface.

Le fonctionnement schématique de la DEL est le suivant : le canon à électrons délivre un faisceau intense et bien focalisé qui tombe perpendiculairement à l'échantillon. Les électrons sont diffractés par la surface, suivant les angles de diffraction définis par les relations de Bragg, en direction d'un écran fluorescent hémisphérique, centré sur l'échantillon et percé en son centre pour laisser passer le flux d'électrons incidents. Un hublot en arrière l'écran permet d'observer et de photographier les figures de diffraction ainsi formées.

I.6.2. Détection des électrons secondaires Auger

L'autre instrument important de caractérisation de la surface de l'échantillon est le spectromètre Auger, muni d'un analyseur à miroir cylindrique (CMA). Il apporte des informations déterminantes sur la pollution de surface, la localisation et l'homogénéité du dépôt réalisé (qualitativement, c'est-à-dire qu'on peut par exemple vérifier que le dépôt de plomb est bien centré par rapport à l'échantillon) ou la remontée d'impuretés en surface de l'échantillon (du soufre dans le cuivre par exemple). Il peut être aussi utile pour définir physiquement la monocouche, car le rapport (intensité du substrat)/(intensité de l'adsorbat) devient alors constant (ou change de pente en fonction du temps de dépôt dans le cas d'une croissance de type Stranski-Krastanov). Ceci nous a permis par exemple, avant la mise oeuvre du faisceau moléculaire, l'étalonnage de cellule d'évaporation de l'élément adsorbat.

Dans son principe, ce spectromètre associé à un canon à électrons est utilisé pour analyser les transitions Auger induites dans l'échantillon par bombardement électronique. Il permet l'étude qualitative et semi-quantitative de phénomènes se produisant au voisinage immédiat de la surface analysée (de 3 à 50Å de profondeur). Il se compose essentiellement de deux cylindres dont les axes sont centrés sur l'échantillon. Le cylindre intérieur est à la masse tandis que l'autre se voit appliqué un potentiel négatif (V Analyseur), paramètre clef de cette technique dont la variation permet d'explorer tout le tableau périodique des éléments.

Techniquement, les électrons Auger émis par l'échantillon de matière situé sur l'axe du spectromètre voyagent entre les deux cylindres en suivant une parabole déterminée par le potentiel de l'analyseur et leur énergie cinétique propre. En fin de course ils passent par une fente du cylindre intérieur et recourent l'axe du spectromètre en un point situé à une distance déterminée du point source. La largeur de cette fente de sortie est calculée de telle sorte que 90% du faisceau soit recueilli. L'ajustement du potentiel de l'analyseur permet de déterminer l'intensité du flux d'électrons Auger d'une énergie cinétique donnée, caractéristique d'un élément chimique particulier qui peut être ainsi détecté dans l'échantillon.

I.7. Le dépôt de plomb sur l'échantillon

Une cellule d'évaporation, de type Knudsen, a été réalisée au laboratoire spécialement pour effectuer des dépôts de plomb (figure 5.A.IV). Le plomb solide, sous forme de petites granules, est déposé préalablement dans la petite chambre cylindrique, lieu de la fusion. Un orifice sur l'une des faces fait office de premier diaphragme. Cette

chambre est fixée dans une enveloppe cylindrique plus longue qui porte le deuxième diaphragme, clos par un clapet manuel manoeuvrable de l'extérieur de l'enceinte.

La température de la cellule est régulée par l'intermédiaire d'un double circuit de chauffage par thermistance et de refroidissement d'eau. Hors expérience, cette température est maintenue vers 300°C, c'est à dire sous la température de fusion du plomb tout en maintenant une tension de vapeur suffisante pour éviter des dégazages inopportuns lors de la remontée en température. Celles adoptées pour les manipulations appartiennent en général à une gamme allant de 520°C à 600°C. Dans cette gamme, les vitesses de dépôts varient d'un rapport supérieur à 10.

La cellule de Knudsen fait un angle de 45° avec le plan horizontal passant par l'échantillon, c'est-à-dire que le flux de plomb vient frapper l'échantillon vertical non pas de face mais de 45° plus bas. Cette particularité, qui induit un très léger gradient de densité de l'adsorbat sur la surface de l'échantillon, provient de la présence du goniomètre et du détecteur, qui obstruent dans leur position habituelle horizontale le vis-à-vis direct de l'échantillon. Ce gradient est de l'ordre de 0.5% d'écart de densité d'un bout à l'autre de l'échantillon, ce qui semble a priori négligeable pour nos expériences.

I.8 . Le nettoyage de l'échantillon

L'enceinte d'analyse est équipée d'un canon à ions pour le décapage des surfaces. Les ions utilisés sont des ions d'argon, choisis pour leur neutralité chimique vis à vis de la surface de l'échantillon.

L'argon introduit sous forme gazeuse est ionisé puis accéléré vers l'échantillon. Un courant de quelques 10 μ A est généralement adopté pendant 10 mn à une demi-heure, pour éliminer une ou même plusieurs monocouches en surface.

A l'issue de ce décapage, nous faisons subir à l'échantillon un flash en température (\sim 1 s à 500 °C), dans le but de reconstruire les couches cristallines superficielles quelque peu désorganisées par le bombardement ionique. Ce flash est effectué en utilisant le canon à électrons monté sur le porte-échantillon, juste en arrière de l'échantillon.

I.9. L'ensemble de pompage

L'ultra-vide est assuré dans l'enceinte d'analyse et les chambres du faisceau moléculaire par deux groupes de pompes distincts.

I.9.1 Pompage de l'enceinte d'analyse

L'enceinte d'analyse, de par son volume considérable et la qualité du vide exigée, bénéficie d'un dispositif de pompage très conséquent (figure 6.A.IV).

Du vide primaire à l'ultra vide, nous pouvons en effet recenser : une pompe à vide primaire, de $16 \text{ m}^3/\text{h}$, en série avec une pompe à diffusion, suivie sur la ligne de pompage d'une pompe turbomoléculaire de 2000 l/sec , chacun de ces éléments étant associé à leur jauge de mesure respective. Cet ensemble définit le groupe de pompage principal et assure un vide poussé dans l'enceinte d'analyse de l'ordre de 10^{-9} mbar.

Un étage supplémentaire de pompage assure l'ultra-vide requis par l'expérimentation. Il est constitué par une pompe cryogénique à cycles d'hélium en association avec des écrans refroidis à l'azote liquide. Le dispositif à l'hélium fonctionne en circuit fermé, tandis que les écrans froids sont alimentés en azote liquide par une ligne d'alimentation isolée sous vide, à partir d'un tank de stockage réapprovisionné périodiquement.

Le fonctionnement, succinctement décrit, de cet élément important repose sur le principe élémentaire du refroidissement d'un gaz (ici de l'hélium) lors de sa détente. Technologiquement l'élément essentiel du dispositif est le régénérateur qui a la propriété d'absorber et de restituer en temps utile de grandes quantités de chaleur, et qui en l'occurrence conserve l'effet de réfrigération produit lors de la détente jusqu'au cycle suivant. Le cycle de fonctionnement adopté est connu sous le nom de cycle de Gifford Mac-Mahon. A chacun de ces cycles, l'hélium est comprimé, purifié de l'huile dont il s'est chargé dans le compresseur, puis détendu à travers le régénérateur qui emmagasine de nouvelles frigories. Il les cède par conductibilité thermique aux éléments attenants du dispositif, jusqu'aux écrans froids, pour atteindre la température limite de la cryopompe, qui est de 80K pour les écrans froids et 13K pour la tête froide (qui bénéficie d'un deuxième étage de réfrigération).

I.9.2. Pompage des chambres du faisceau moléculaire

Une pompe turbomoléculaire de 2000 l/s assure un vide de 10^{-9} mbar dans la chambre 1, en amont d'une pompe Roots de 250 l/s et d'une pompe primaire de $60 \text{ m}^3/\text{h}$. Les deux autres chambres ne nécessitent l'usage que de petites pompes turbomoléculaires de 170 l/s en série avec une pompe primaire de $12 \text{ m}^3/\text{h}$. Notons que la pompe Roots affectée à la chambre 1 est également utilisée pour prévider l'enceinte d'analyse, après la remise à l'air de celle-ci.

Toutes les pompes sont isolées les unes des autres par un ensemble de vannes, soit électromagnétiques soit pneumatiques, qui permettent d'intervenir sur les différentes parties du circuit de pompage sans compromettre l'ensemble de l'expérimentation.

II - PROCÉDURES ET DIFFICULTÉS PRATIQUES

II.1 Opérations préliminaires

L'expérience proprement dite est précédée d'un ensemble d'opérations systématiques préliminaires. La première opération est le décapage de l'échantillon par un flux d'atomes d'argon ionisés, à un courant d'émission de l'ordre de 10 μA pendant par exemple 30 mn. Elle est suivie d'un flash à 700°C pour reconstruire la surface cristallographique. La température de l'échantillon est dès lors réglée à la température de travail, par exemple à une température de 120°C qui permet de s'affranchir de l'essentiel de la pollution de la surface.

La démarche habituelle est ensuite la recherche du spéculaire par le déplacement du détecteur. Ceci a un double objectif: d'abord connaître l'intensité de ce pic sur la surface nue, ce qui constitue un critère de qualité de la surface, ensuite connaître exactement sa position (plus précisément que par le vernier du porte-échantillon) et donc l'angle d'incidence qui permet de calculer la position théorique des pics de diffraction.

Avant le dépôt de plomb, il est encore nécessaire de chauffer la cellule de Knudsen jusqu'à la température choisie, correspondant à la vitesse de dépôt sur la surface. Par exemple, 540°C est un compromis entre une durée de dépôt assez courte pour limiter le temps de l'expérience (ici une monocouche est déposée en environ 30mn) et une bonne précision sur le taux de couverture (une ouverture de la cellule pendant 9s correspond à 540°C à un accroissement de taux de couverture de 0.005).

II.2. Temps des expériences et pollution de la surface

Prenons l'exemple d'une expérience consistant à suivre la croissance d'un pic en fonction du taux de couverture. Dans ce cas un premier dépôt est effectué pour faire apparaître le pic, aux alentours de sa position théorique. Cette position est avec la largeur et l'intensité l'un des trois paramètres importants à suivre: il est donc généralement nécessaire de balayer ce pic (sur 4° d'angle et 64 points d'échantillonnage). Notons

qu'un tel balayage dure environ 20mn: si l'expérience consiste à balayer ce pic tous les $\Delta\theta = 0.05$ de $\theta = 0.2$ à 0.8 , elle se prolongera sur plus de cinq heures ce qui, à basses températures, pose des problèmes importants de pollution de la surface.

II.3 Temps de refroidissement de l'échantillon

Si la régulation de température commande le chauffage de l'échantillon, un circuit de refroidissement annexe à l'azote liquide est nécessaire pour redescendre en température dans des limites de temps raisonnables. En effet, lors du chauffage de l'échantillon la chaleur est dissipée dans tout le porte-échantillon qui, de part sa masse, présente une inertie thermique considérable. Cette thermalisation est telle que les délais de refroidissement restent considérables, même dans les meilleures conditions de fonctionnement.

A titre d'exemple, nous avons relevé les temps de refroidissement de l'échantillon au terme d'une expérience de cinq heures à 100°C , et avec une circulation permanente de l'azote liquide pendant l'expérience: 70°C atteint en 6mn, 30°C en 16mn, 0°C en 31mn, -30°C en 52mn.

Mais dans le cas nettement moins favorable de l'étude de la fusion d'une structure, qui d'une part nécessite un palier prolongé de température à hautes températures (par exemple 300°C) et qui d'autre part ne permet pas le refroidissement à l'azote liquide pendant l'expérience (pour des raisons de fonctionnement du régulateur de température), le retour à $T = 0^{\circ}\text{C}$ demande près de 3 heures, ce qui est naturellement une contrainte pour l'expérimentation.

A contrario, un cas fréquemment utilisé consiste à refroidir préalablement la surface contaminée jusqu'à -150°C . Cette température atteinte, on réalise un décapage de l'échantillon suivi d'un flash en température jusqu'à 700°C , qui éliminent toutes les espèces adsorbées et rendent la surface opérationnelle. Dans ce cas, le refroidissement consécutif permet d'atteindre la température de -100°C en l'espace de 3 à 4 mn. Naturellement, le temps requis pour le refroidissement préalable reste un handicap, mais nous sommes au moins affranchis de la pollution de la surface de cuivre avant le dépôt de plomb.

II.4. Réglages de la position de l'échantillon

La relative complexité du porte-échantillon, avec ses 7 degrés de liberté pour l'échantillon, se traduit par des réglages délicats de la position de celui-ci. Un point pratique est à relever: pour différentes raisons (défauts de planéité de l'échantillon,

réflectivité non constante de la surface en raison en particulier de la fixation de l'échantillon qui en recouvre certaines zones) chaque réglage n'est valable que pour un azimut particulier. Pour son meilleur rendement en effet le faisceau ne frappe pas forcément le centre de l'échantillon, ce qui oblige à le repositionner après toute rotation de la surface autour de sa normale (dite rotation azimutale).

Dans ce cas particulier, on règle essentiellement deux paramètres: la hauteur Z de l'échantillon vis à vis du faisceau, et le déplacement X perpendiculaire au faisceau pour centrer celui-ci sur la zone de meilleure réflectivité.

Parmi les autres mouvements de l'échantillon, les tilts x et y servent à positionner verticalement l'échantillon, de façon que l'angle <faisceau incident, faisceau réfléchi> soit dans un plan horizontal. En pratique, le réglage de ces tilts est rarement retouché, car le mouvement Yd du détecteur permet d'appréhender les pics qui seraient légèrement sortis de ce plan. Il en est de même pour le déplacement Y parallèle au faisceau, car l'imprécision sur l'angle d'incidence, introduite par l'imperfection éventuelle de son réglage, est résolue par la double mesure de cet angle sur le porte-échantillon et sur le détecteur. L'azimut, et la rotation verticale qui définit donc l'angle d'incidence du faisceau sont des paramètres de travail couramment utilisés.

Conclusion

Cléopâtre est un dispositif expérimental scientifiquement performant et techniquement complexe dans sa mise en oeuvre. Nous avons décrit le fonctionnement de ses principaux éléments, et indiqué quelles procédures nous avons employées pour palier les principales difficultés de cette mise en oeuvre. L'efficacité remarquable de Cléopâtre en période de bon fonctionnement justifie amplement l'investissement matériel et humain qu'elle représente.

Pour conclure cette première partie, voici un récapitulatif des caractéristiques techniques de ce dispositif expérimental :

Energie cinétique :	$E = 63 \text{ meV}$
Longueur d'onde :	$\lambda = 0.57 \text{ \AA}$
Vecteur d'onde incident:	$k = 11.02 \text{ \AA}^{-1}$
Monochromaticité :	$\Delta\lambda/\lambda = 1.5 \% \quad (\Delta E/E = 3 \%)$
Largeur de transfert :	$L > 200 \text{ \AA}$

Sensibilité de la mesure :	$\Delta I/I = 10^{-5}$
Vide limite dans l'enceinte :	$P = 1.4 \cdot 10^{-10}$ Torr
Flux à l'entrée du détecteur :	$F = 2 \cdot 10^{19}$ atomes/stéradians/s
Reproductibilité des dépôts de plomb :	$\Delta\theta < 0.003$

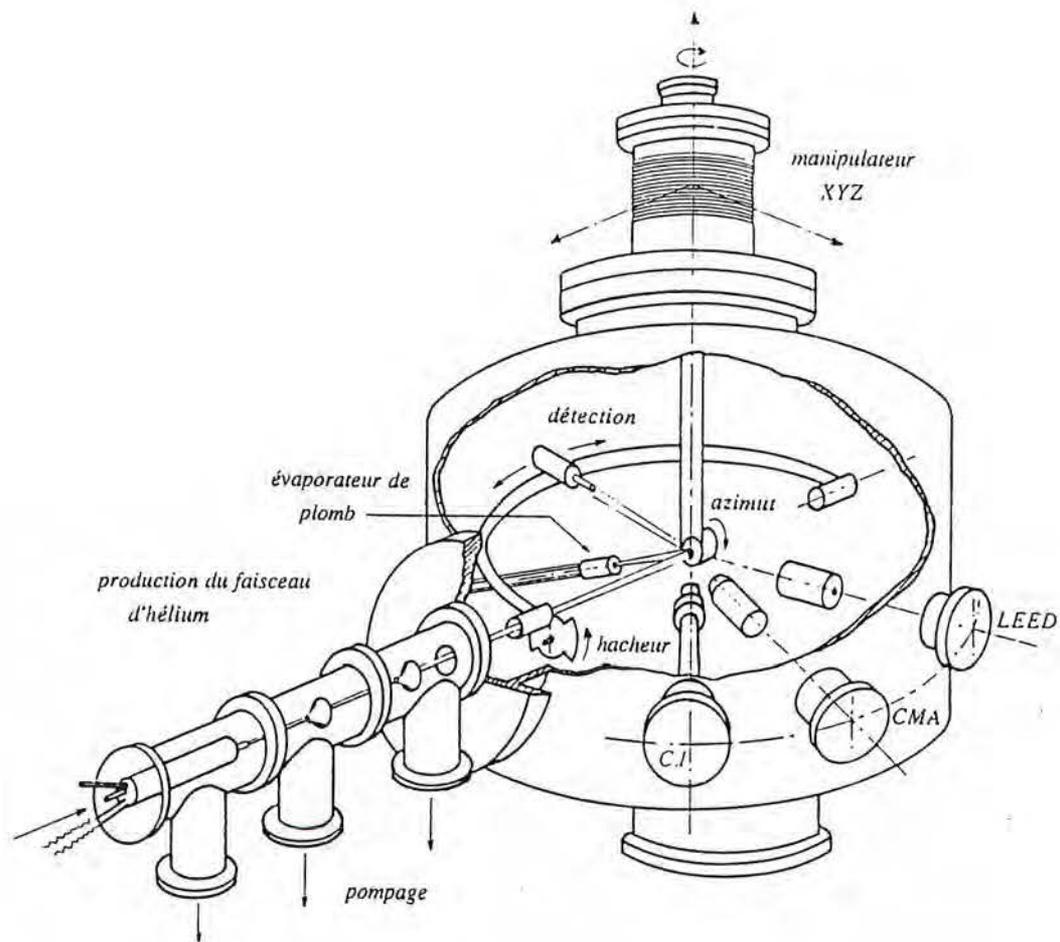


Figure 1.A.IV : Vue générale du dispositif expérimental *Cléopâtre*

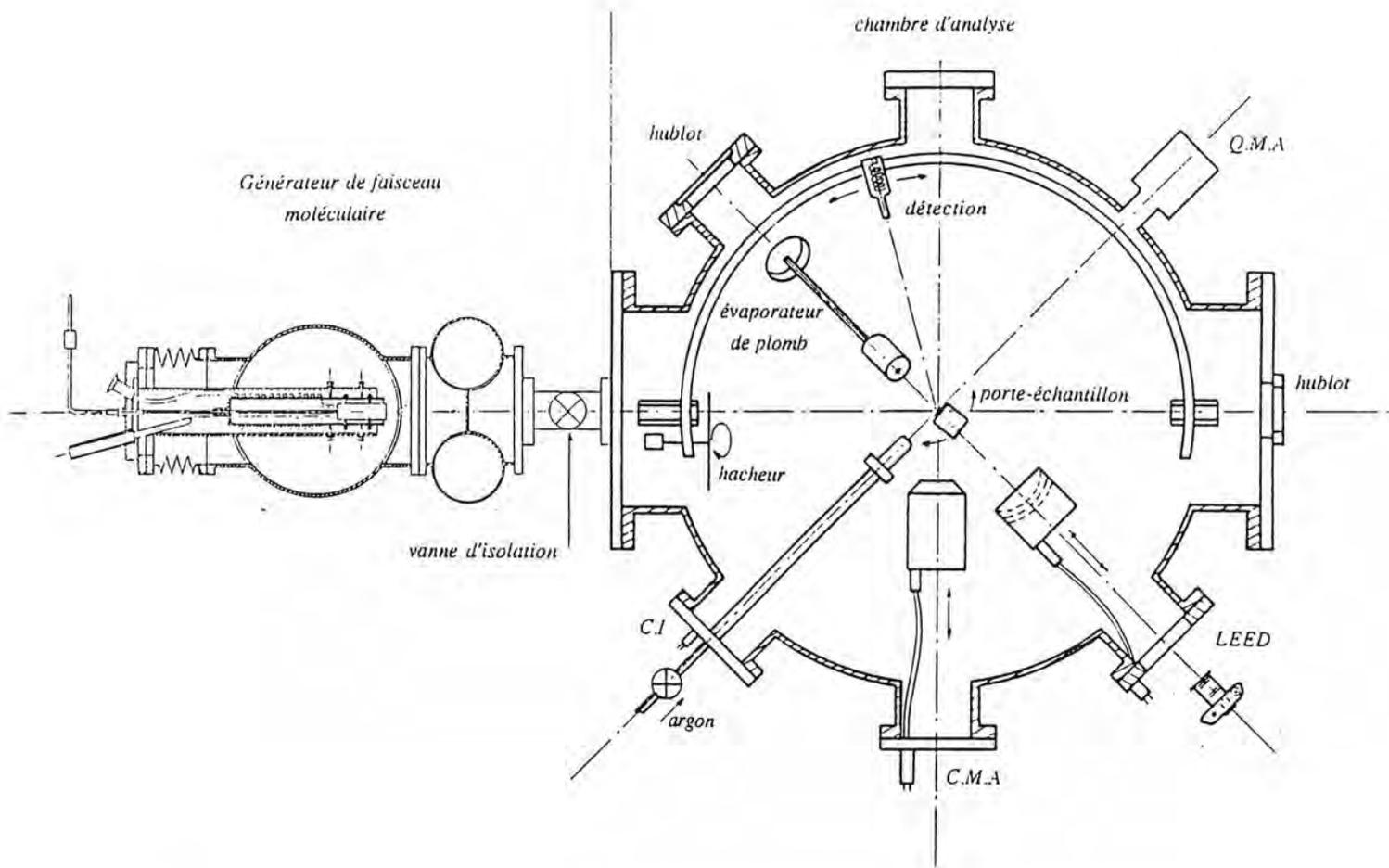


Figure 2.A.IV : *Cléopâtre* : vue de dessus (coupe dans le plan horizontal médian)

- | | |
|---------------------------------------|-------------------------------|
| A : tube haute pression (He , 200bar) | G : chambre I |
| B : introduction d'azote liquide | H : chambre II |
| C : refoulement d'azote liquide | I : chambre III |
| D : bride mobile (XYZ) | J : 1 ^{er} écorceur |
| E : soufflet métallique | K : 2 ^{ème} écorceur |
| F : nez du générateur de faisceau | L : vanne tiroir |

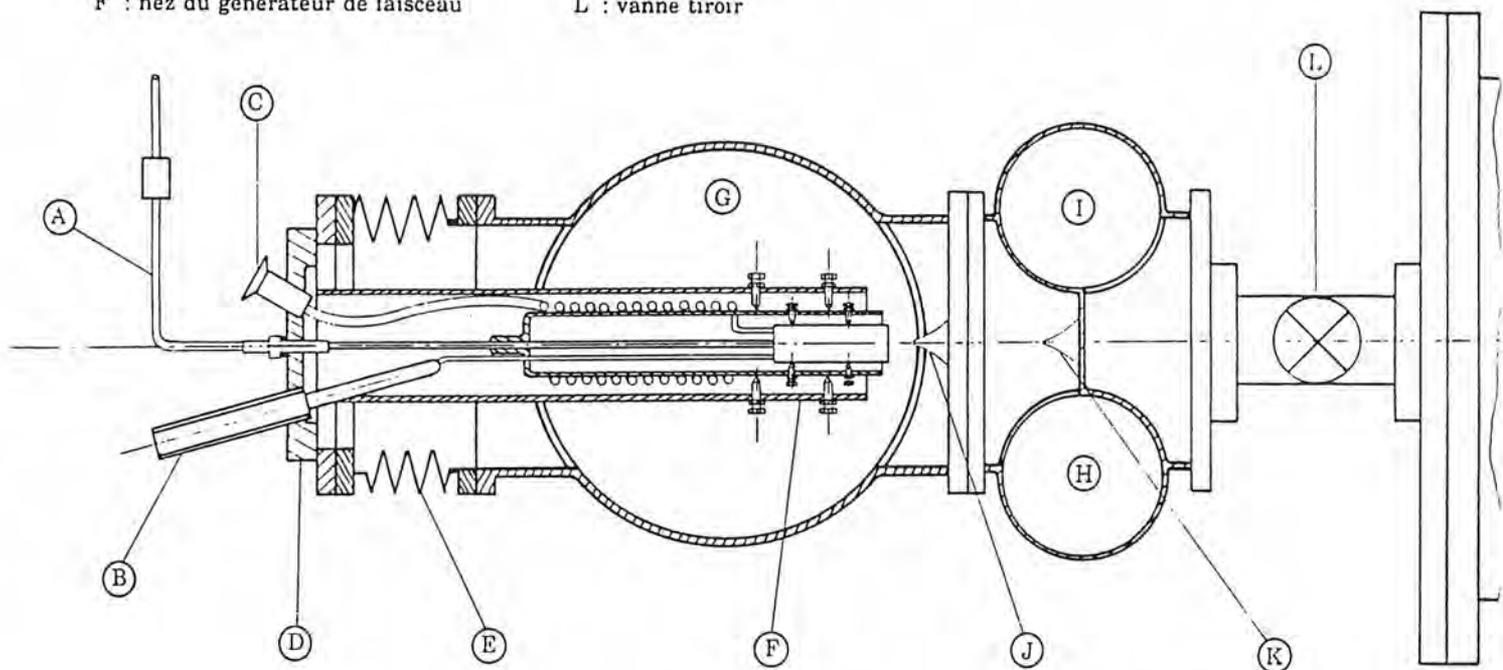


Figure 3.A.IV : Générateur du faisceau d'hélium : schéma détaillé (coupe dans le plan horizontal médian)

Les écorceurs J et K permettent de ne prélever que le coeur monochromatique du jet supersonique.

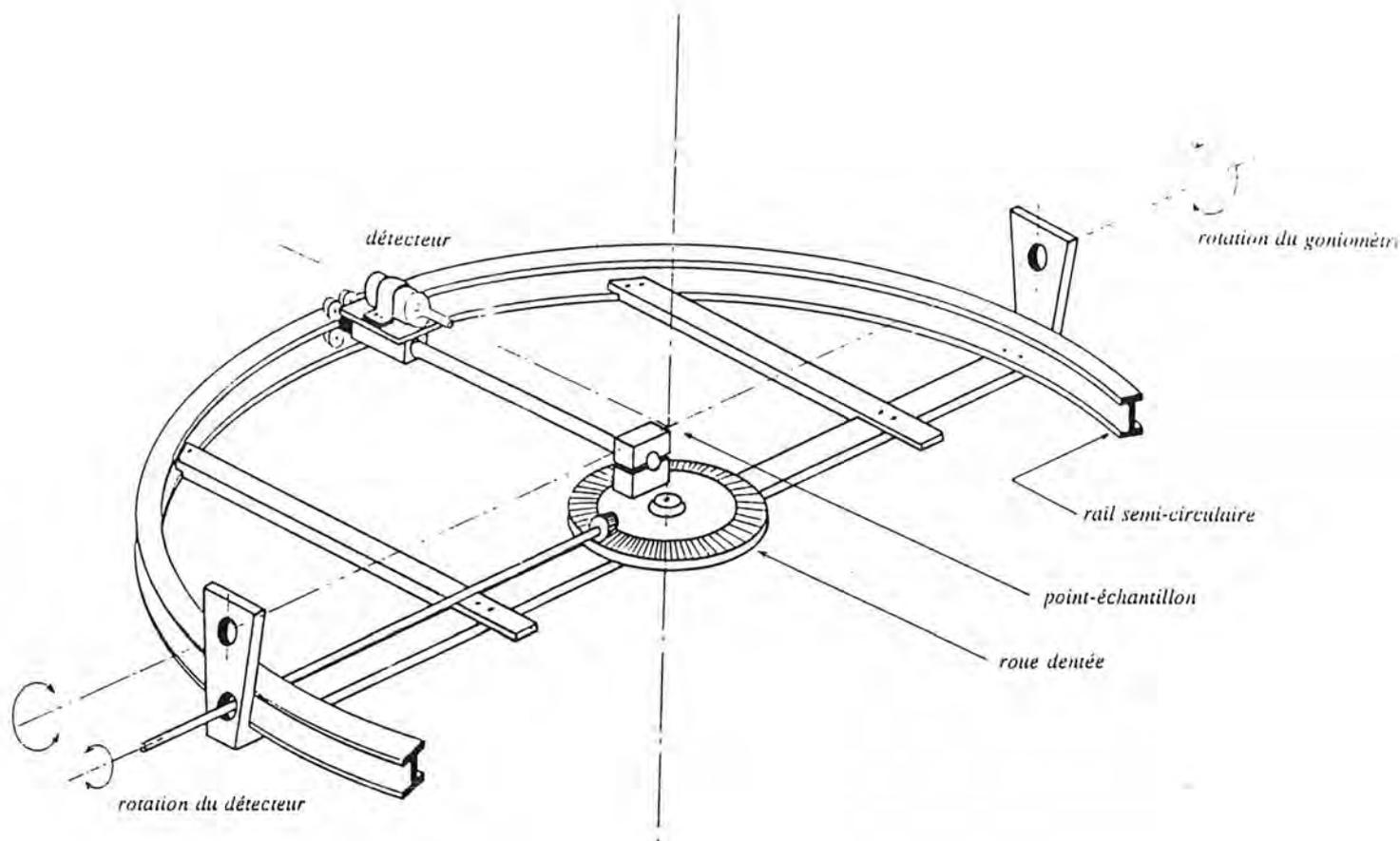


Figure 4.A.IV : Schéma du goniomètre permettant le balayage du spectre de diffraction dans un quart de sphère.
 Le détecteur se déplace sur un bras semi-circulaire qui peut lui-même tourner de 90° autour de son axe.

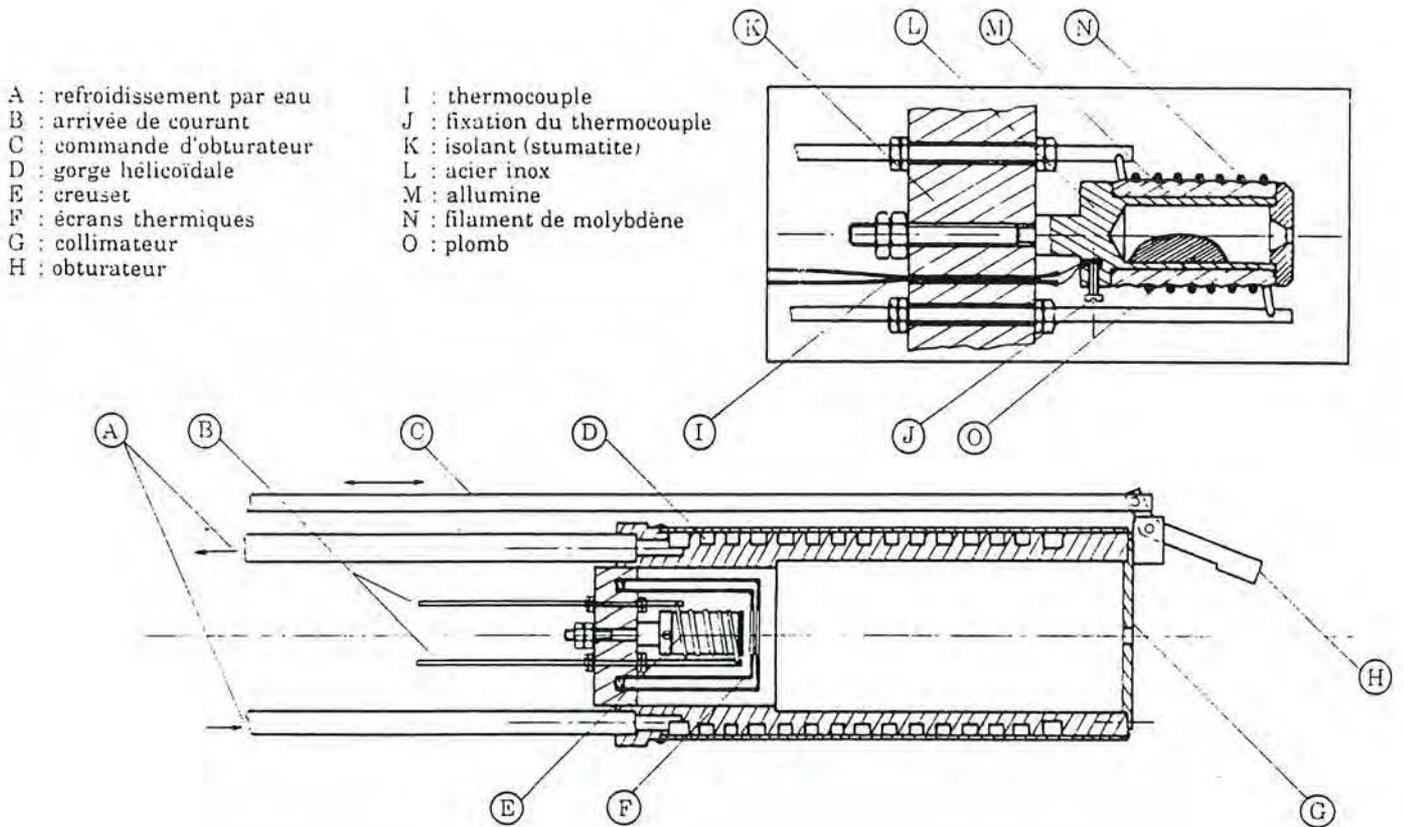


Figure 5.A.IV : Schéma de l'évaporateur de plomb (type cellule de Knudsen)

Le dépôt étant réalisé in situ, l'obturateur H est manoeuvré de l'extérieur de l'enceinte par l'intermédiaire d'un soufflet métallique.

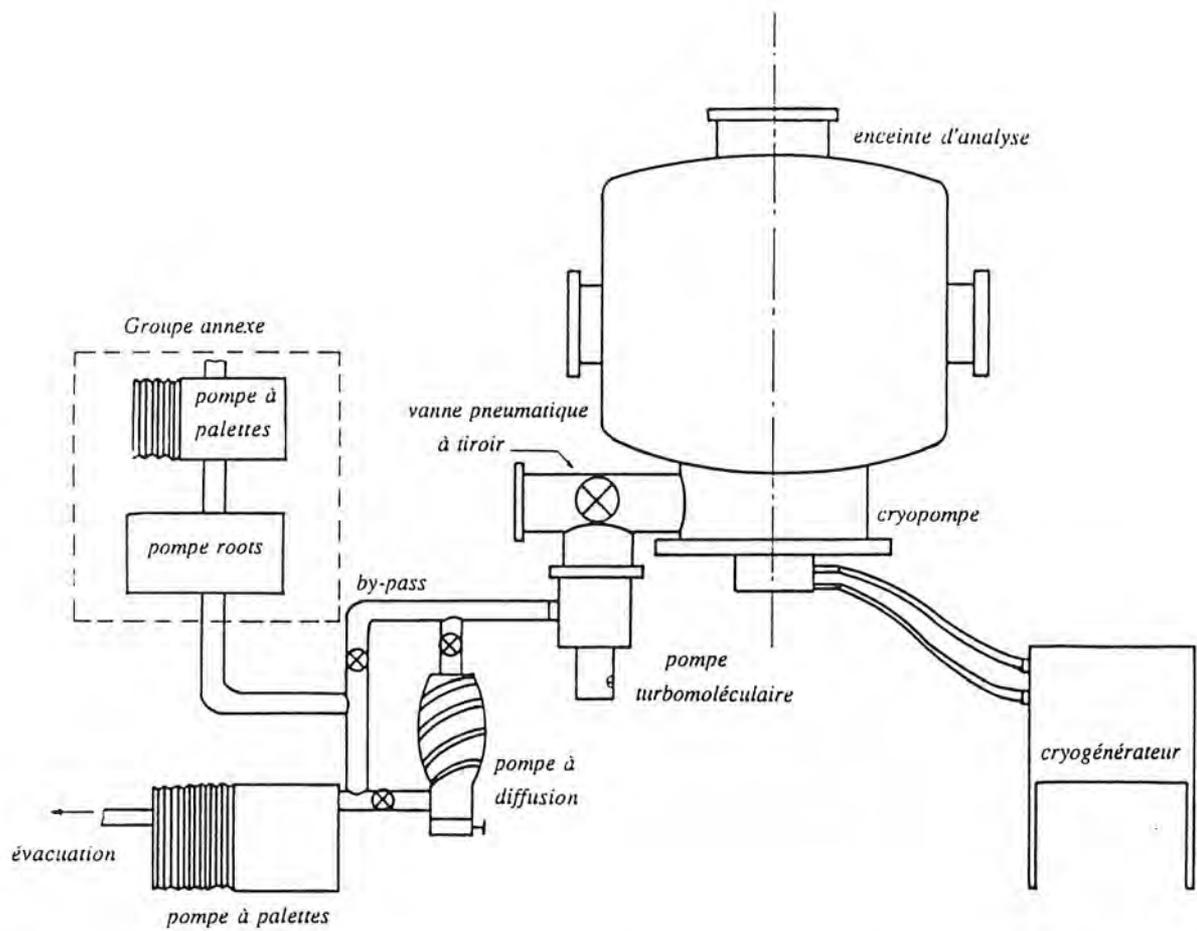


Figure 6.A.IV : Dispositif de pompage de l'enceinte principale.

La mise oeuvre de l'ensemble de la ligne de pompage permet d'atteindre une pression résiduelle de l'ordre de $5 \cdot 10^{-10}$ mbar en fonctionnement (sous flux d'hélium).

Bibliographie de la PARTIE A

- [1] J.Estermann, O.Stern : *Z. Phys* 61 , 95 (1930).
O. Stern : *Naturwissenschaften* 17, 391 (1929)
- [2] J.E. Lennard-Jones , A.F. Devonshire , *Proc. Roy. Soc. (London) A* 158, 253 (1937)
- [3] C.J.Davisson, L.H. Germer: *Phys. Rev.* 29, 908 (1927)
- [4] Kantrowitz A., Grey J. : *Rev. Sci. Instrum.* 22, 328 (1951)
- [5] Becker E.W., Bier K. : *Z. f. Naturforsch* 99, 975 (1954)
- [6] R. Keller, L. Dick, M. Fidecaro : rapport CERN 60-2 (1960)
- [7] J. Thirion, R. Beurtey, A. Papineau : *Helvetica Physica Acta, Supplementum VI*, 108 (1960)
- [8] J.B. Fenn, J. Deckers : *Rarefied Gas Dynamics* (J.A. Laurmann, Ed.), Academic press, NY, Vol I, 497, (1963)
- [9] H. Ashkenas , F.S. Sherman.: *Rarefied Gaz Dynamics* (J.H. de Leeuw, ed.) Academic Press, NY, Vol II, 84 (1966)
- [10] Tendulkar, Stickney : *Surf.Sci.*27 , 516 (1971).
- [11] B.F.Manson, B.R.Williams : *Surf.Sci.* 75, 786 (1978).
- [12] G.Boato, P.Cantini, R.Tatarek : *J. Phys. F6* , 237 (1976).
- [13] J.Lapujoulade et Y.Lejay : *Surf.Sci.* 69 (1977).
- [14] J.Lapujoulade, J.Perreau : *Surf.Sci.* 129 (1983).
- [15] G.Armand et J.R.Manson : *Surf.Sci.* 80, 532 (1979).
- [16] J.Meyer, D.Houston, Frankl : *Japan J. Appl. Phys suppl.2 pt 2*, 563 (1974).
- [17] H.Finzel, H.Frankl, H.Hoinkes, M.Luschka, H.Nahr, H.Wilsch, U.Wonka: *Surf.sci.* 49 , 577 (1975).
- [18] G.Boato, P.Cantini, L.Mattera : *Surf.Sci.* 55 , 141 (1976).

- [19] Frankl, H.Hoinkes, H.Wilsch : Surf.Sci. 63 , 121 (1977).
- [20] M.J.Cardillo, G.E.Becker : Phys.Rev.Letters 40 , 1148 (1978).
- [21] G.Boato, P.Cantini, R.Tatarek : Phys.Rev.Letters 40 , 887 (1978).
- [22] G. Brusdeylins , R.B. Doak, J.P. Toennies : Phys. Rev. Lett. 44, 1417 (1980)
- [23] J.P. Toennies : J. Vac. Sci. Technol. A2, 1055 (1984)
- [24] K. Kern, R. David, G. Comsa : Rev. Sci. Instrum. 56, 372 (1985)
- [25] G. Armand, J.R. Manson : Surf. Sci. 184, 511 (1984)
- [26] G. Armand, J. Lapujoulade, Y. Lelay : Surf. Sci. 63, 143 (1977)
- [27] J.B. Anderson, R.P. Andres, J.B.Fenn : in *Molecular Beams*, édité par John Ross, p 275 (Advances in Chemical Physics, vol X, N Y 1966)
- [28] K. Kern, R. David, G. Comsa : Rev. Sci. Instrum. 56, 369 (1985)
- [29] G.Comsa, B.Poelsema : in *Scattering of Thermal Energy Atomes*, édité par G. Höhler (Springer tracts in Modern Physics, Vol. 115, Berlin 1989).
- [30] J.M. Bertosio : Thèse, Nancy (1991)
- [31] U. Garibaldi, A.C. Levi, R.Spadacini et G.E. Tommei : Surf. Sci. 48, 649 (1975)

PARTIE B

Région gaz de réseau - c(2x2)

Plan de la PARTIE B
RÉGION GAZ DE RÉSEAU - C(2X2)

CHAPITRE B.I : INTRODUCTION	42
I - ÉTAT INITIAL DES CONNAISSANCES	42
II - ÉTUDE PRÉLIMINAIRE	43
III - REMARQUES GÉNÉRALES SUR LES PICS DE DIFFRACTION ÉTUDIÉS	44
III.1. Surface nue	44
III.2. Surface faiblement recouverte ($\theta \leq 0.2$)	44
III.3. Champ spectrale de la c(2x2) à $\theta = 0.5$	46
CHAPITRE B.II : LES BAS TAUX DE COUVERTURE	47
I - INTRODUCTION	47
I.1. Définition de la section efficace de diffusion	47
I.2. Représentation classique de la section efficace	48
I.3. Lois de décroissance du spéculaire	48
II - ÉTUDE DU PIC SPÉCULAIRE	49
II.1. Pic spéculaire à différents azimuts	49
<u>II.1.1. Loi de décroissance en fonction de l'azimut</u>	
<u>II.1.2. Anisotropie de la section efficace</u>	
II.2. Lois de décroissance et section efficace en fonction de la température	51
<u>II.2.1. Première série d'expériences</u>	
<u>II.2.2. Seconde série d'expériences</u>	
<u>II.2.3. Troisième série d'expériences</u>	
III - ÉTUDE DES PICS DE DIFFRACTION	57
III.1. Étude du pic (-1,0)	58
III.2. Étude du pic (-1, -1)	58
IV - CONCLUSION	59

CHAPITRE B.III : LA FORMATION DE LA C(2X2)	61
I - INTRODUCTION	61
II - ÉTUDE DU PIC SPÉCULAIRE	62
II.1. Intensité du pic spéculaire	62
II.2. Étude des oscillations de la largeur et de l'intensité du spéculaire à $\theta = 0.4$	63
III - ÉTUDE DU PIC (-1, 0)	64
IV - ÉTUDE DU PIC (-1, -1)	65
V - ÉTUDE DU PIC (-1/2, -1/2)	66
VI - INTERPRETATIONS	67
VI.1. Etat structurale de la couche à $\theta = 0.37$	67
VI.2. Origine des phénomènes d'interférence	69
VI.3. Evolution de la couche de $\theta = 0.37$ à $\theta = 0.5$	72
VI.4. Une structure sans paroi à $\theta = 0.5$	74
VII- CONCLUSION	74
 CHAPITRE B.IV : FACTEUR DE DEBYE-WALLER EN FONCTION DE θ	 76
I - ÉVOLUTION DU FACTEUR DE DEBYE-WALLER DE LA SURFACE NUE A LA C(2X2) POUR LE PIC (-1,0)	76
I.1. Caractérisation des deux pentes principales	77
I.2. Interprétation de la transition entre les deux modes du Debye-Waller	79
II - PIC SPÉCULAIRE A HAUTES TEMPÉRATURES	82
II.1. Bas taux de couverture	83
II.2. Facteur de Debye-Waller lors de la formation de la c(2x2)	84
II.3. Conclusion	85

CHAPITRE B.V : ÉTUDE DE LA C(2x2) A HAUTES TEMPÉRATURES	87
I - APPROCHE THÉORIQUE	87
I.1. Introduction	87
I.2. De Landau à Ising	87
I.2.1. <u>La théorie de Landau</u>	
I.2.2. <u>Le modèle d'Ising</u>	
I.2.3. <u>Coefficients critiques pour la diffraction</u>	
II - ÉTUDE EXPÉRIMENTALE	91
II.1. Introduction	91
II.2. Étude du pic (-1/2, -1/2)	91
II.2.1. <u>Mesure du coefficient critique ν</u>	
II.2.2. <u>Mesure du coefficient critique γ</u>	
II.2.3. <u>Mesure du coefficient critique β</u>	
II.2. Étude du pic (-1,0)	96
II.3. Conclusion	98
CHAPITRE B.VI - TRANSITION C(2x2) --> P(4x1)	100
I - UN GAZ DE RÉSEAU EN SECOND COUCHE	100
II - INCORPORATION EN PREMIÈRE COUCHE EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE	101
III - CONCLUSION	102
CHAPITRE B.VII - RESUME ET CONCLUSION DE LA PARTIE B	103

CHAPITRE B.I

INTRODUCTION

I - ETAT INITIAL DES CONNAISSANCES

Au commencement de nos travaux, nous disposions des résultats d'un certain nombre d'études antérieures réalisées par d'autres équipes et portant sur le système Pb/Cu ou des systèmes voisins. Notre première tâche fut de vérifier ces résultats, ne serait-ce que pour valider nos propres approches expérimentales, et le cas échéant contredire les conclusions de ces auteurs. Dans ces deux cas de figure, les publications en question restèrent tout au long de notre étude des références importantes, guidant notre réflexion et dirigeant notre recherche vers des champs d'expérimentation balisés, quitte à élargir nos investigations dès qu'un résultat atypique était enregistré.

Le système Pb/Cu a été souvent retenu comme champ d'étude ces dernières années, à la fois pour les avantages intrinsèques du système (absence d'alliage ou de solution solide entre les deux métaux, faible température de fusion du plomb...) et pour la variété des comportements affichée selon la face de cuivre étudiée. Une succession de structures centrées a en effet été observée sur le Cu(100) : $c(4 \times 4)$, $c(2 \times 2)$, $c(5\sqrt{2} \times \sqrt{2})$ $R45^\circ$ [9, 13, 24], alors que la face Cu(111) présente quant à elle une structure incommensurable comprimée en fonction du taux de couverture [27]. Nous verrons dans la Partie C que la face Cu(110), pour sa part, présente près de la monocouche une succession de structures quasi-unidimensionnelles : $p(4 \times 1)$, $p(17 \times 1)$, $p(13 \times 1)$, $p(9 \times 1)$, $p(14 \times 1)$, $p(19 \times 1)$, $p(5 \times 1)$ [1, 25, 26].

La plupart de ces résultats ont été obtenus par diffraction d'électrons lents [1, 2, 28] ou par RX rasants [25, 3], puis plus récemment par diffraction d'atomes d'hélium pour la seule face (100) du cuivre [9, 13].

Concernant le domaine précis des bas taux de couverture sur la face (110), ces articles ne nous ont cependant fourni que peu d'informations : la force de la diffraction d'hélium sur les autres techniques d'analyse réside précisément dans ce genre d'étude (voir revue dans [7]). Les premiers, Henrion et Rhead [1] ont mené en 1972 une étude en diffraction d'électrons lents portant sur les premières étapes de déposition ainsi que sur la fusion du plomb sur le cuivre. Cette étude concernait les faces Cu(100), Cu(111) et celle qui nous intéresse : Cu(110).

Rappelons que la face (110) du cuivre se présente comme une série de rangées d'atomes de cuivre espacées entre elles, c'est-à-dire en première approximation comme une tôle ondulée. La distance entre atomes de cuivre est de 3.61 Å d'un canal à l'autre (direction [001]) et de 2.55 Å dans la direction $[1\bar{1}0]$ des canaux (figure 1.B.I).

Une structure c(2x2)

La première surstructure observée "à faible densité de plomb" est de type c(2x2), c'est-à-dire une structure formée d'un atome de plomb tous les deux sites de cuivre suivant les deux directions principales, la maille rectangulaire ainsi formée ayant un atome supplémentaire au centre (voir figure 2.B.I). Concernant le domaine d'étude de la Partie B, cet article ne donne pas d'autre information: le taux de couverture d'apparition de la c(2x2) n'est pas précisé, la couche étant simplement qualifiée de basse densité.

Une seule autre publication à notre connaissance aborde le système Pb/Cu(110) en évoquant l'existence d'une structure basse densité: celle de Rhead et Sepulveda en 1977 [2] qui par une étude en spectrométrie Auger semblent observer la structure c(2x2) précédemment décrite (une "structure à deux atomes par maille"). Cependant cet article, ainsi que l'étude réalisée par Marra, Fuoss et Eisenberger par diffraction de rayons X à incidence rasante (1982, [3]) et celle de Brennan, Fuoss et Eisenberger par rayons X en 1985 [5], fournissent beaucoup plus de résultats, parfois contradictoires, sur les structures haute densité (voir Partie C).

On voit dans ces conditions que le domaine d'étude des bas taux de couverture était pratiquement vierge, et qu'entre autres questions se formulaient l'existence à confirmer de la c(2x2), le mode de formation de cette structure ainsi que la nature de la transition de la c(2x2) vers la structure suivante (une structure p(4x1) dont l'existence restait elle aussi à confirmer).

II - ETUDE PRÉLIMINAIRE

Une courte étude préliminaire [4] a levé plusieurs incertitudes issues des résultats parfois discordants de la littérature. Dans un premier temps, les variations de l'intensité du pic spéculaire en fonction du taux de couverture ont été analysées. En partant d'une surface nue de cuivre (110), le dépôt progressif de plomb jusqu'à la monocouche laisse apparaître successivement trois maxima d'intensité, caractéristiques de trois structures commensurables (voir figure 3.B.I).

Une étude succincte des spectres de diffraction correspondant à ces maxima nous a permis d'identifier clairement ces structures comme la c(2x2), la p(4x1) et la p(5x1). L'existence de la structure p(4x1) est en particulier sans équivoque (figure 4.B.I). Notons

que cette séquence de structure a été également observée par D.E.L., avec une précision médiocre sur les taux de couverture mais une bonne certitude sur la nature des structures observées (figures 5.B.I, 6.B.I, 7.B.I). Le maximum d'intensité de la $c(2 \times 2)$, structure à deux atomes par maille, est considéré comme correspondant à sa complétion, ce qui fixe le taux de couverture correspondant à $\theta = 0.5$ (figure 2.B.I). La $p(4 \times 1)$, structure à trois atomes par maille, atteint son maximum d'intensité à $\theta = 0.75$, en plein accord avec son taux de complétion théorique (voir figure 3.C.I). Par contre la $p(5 \times 1)$ structure à quatre atomes par maille montre un léger retard, à température ambiante du substrat, par rapport à sa complétion théorique qui marque la monocouche à $\theta = 0.8$ (figure 3.C.I).

Ces quelques résultats ont confirmés immédiatement l'existence en question de la $c(2 \times 2)$ ainsi que de la $p(4 \times 1)$. Notre objet sera donc désormais l'étude approfondie de la formation de ces structures, ainsi que des transitions entre phases en fonction du taux de couverture ou de la température.

III - REMARQUES GÉNÉRALES SUR LES PICS DE DIFFRACTION ÉTUDIÉS

Avant de nous engager dans l'analyse de nos résultats expérimentaux, nous allons considérer quelques remarques concernant le spectre obtenu par la diffraction d'hélium, en particulier dans le domaine de taux de couverture qui nous intéresse ici.

III.1. Surface nue

L'anisotropie de la surface de cuivre (110) se traduit par une corrugation "lisse" dans la direction dense parallèle aux canaux. Ceci signifie que la périodicité du cuivre dans cette direction n'est pas détectée par l'hélium, ce qui se traduit par l'absence de pic de diffraction dans la direction $[1\bar{1}0]$. Par contre la périodicité des canaux est exprimée par la présence de pics de diffraction dans la direction $[001]$ perpendiculaire aux canaux.

Il en résulte un réseau réciproque composé d'une unique rangée de tiges de diffraction, distantes de $\frac{2\pi}{3.61} \text{Å}^{-1}$ (périodicité des canaux: 3.61 Å) et indicées $(0,n)$ avec n entier (voir figure 8.B.I a-).

III.2. Surface faiblement recouverte ($\theta \leq 0.2$)

Lorsque les atomes adsorbés se positionnent sur les sites du substrat (a priori les sites de symétrie 4 au fond des canaux), ils sont distribués selon la corrugation de la surface et en particulier leur distance au fond des canaux est multiple de la périodicité du substrat dans cette direction. En d'autres termes, ils participent à une corrugation additionnelle dans la direction des canaux, qu'on pourrait appeler "décoration" de la surface, qui révèle à l'hélium la seconde périodicité du substrat. Ceci se traduit donc par l'apparition de

nouveaux pics de diffraction correspondant à la périodicité du substrat dans la direction $[1\bar{1}0]$.

Ce point important mérite d'être établi par quelques calculs simples. L'amplitude diffractée due aux adatoms de plomb s'écrit dans la direction $[1\bar{1}0]$ dans une approximation cinématique :

$$a = \sum_n f_n e^{i\Delta k_{//} n a} \quad \text{où } a = 2.55 \text{ \AA} \text{ est la périodicité du substrat}$$

et $f_n = 0$ ou 1 le nombre d'occupation du site n

l'intensité d'une configuration s'écrit :

$$I = AA^* = \sum_{n,m} f_n f_m^* e^{i\Delta k_{//} a(n-m)}$$

$$I = \sum_{p,m} f_{p+m} f_m^* e^{i\Delta k_{//} a p} \quad \text{en posant } p = n - m$$

$$I = N \sum_p C_p e^{i\Delta k_{//} a p}$$

où C_p est la fonction de corrélation définie comme :

$$C_p = \frac{1}{N} \sum_n f_m^* f_{n+p} \equiv \langle f_m^* f_{m+p} \rangle_T$$

Dans cette dernière expression de l'intensité, on voit que celle-ci est pondérée par les C_p , lesquels ne sont pas tous nuls puisque certains sites sont occupés. L'intensité présente donc ces maxima périodiques selon la distance a .

Il en résulte que le réseau réciproque est cette fois un véritable réseau de tiges de diffraction, où apparaissent non seulement la rangée de tiges $(0,n)$ précédente, mais pour chaque n une rangée perpendiculaire de tiges (m,n) (m entier) espacées de $\frac{2\pi}{2.55} \text{ \AA}^{-1}$ (périodicité dans la direction $[1\bar{1}0]$: 2.55 \AA) (voir figure 8.B.I b-).

Cas du gaz de réseau sans interaction

Prolongeons cette analyse de l'intensité des pics dans deux cas particuliers triviaux. Si les atomes sont distribués en gaz de réseau sans interaction, la fonction de corrélation s'écrit :

$$\begin{aligned} \langle f_m^* f_{m+p} \rangle &= \langle f_m^* \rangle \langle f_{m+p} \rangle \quad \text{car les sites } m \text{ et } m+p \text{ ne sont pas corrélés} \\ &= \langle f \rangle^2 \quad \text{car les sites } m \text{ et } m+p \text{ sont équivalents} \end{aligned}$$

or $\langle f \rangle = \theta$, c'est-à-dire que dans ce cas, l'intensité croît en θ^2 .

Cas de la ségrégation parfaite (un seul îlot)

Si par contre les sites occupés et non-occupés sont parfaitement séparés, ce qui est le cas typique d'un unique îlot dense de surstructure, la fonction de corrélation est alors :

$$\begin{aligned} C_p &= \langle f_m^* f_{m+p} \rangle \\ C_p &= \text{proba}(m \text{ occupé et } m+p \text{ occupé}) \\ C_p &= \text{proba}(m \text{ occupé}) \times \text{proba}(m+p \text{ occupé sachant } m \text{ occupé}) \\ \text{Soit } C_p &= \langle f_m^* \rangle \times 1 \text{ puisque la ségrégation est parfaite} \\ C_p &= \langle f \rangle = \theta \end{aligned}$$

Dans ce cas la croissance de l'intensité se fera selon θ .

III.3. Champ spectral de la $c(2 \times 2)$ à $\theta = 0.5$.

Lorsque les adatoms se réarrangent sur la surface selon une surstructure ordonnée, par exemple en $c(2 \times 2)$, le facteur de structure de celle-ci intervient pour déterminer parmi les pics répondant aux conditions de périodicité lesquels seront allumés ou éteints.

Le facteur de structure de la $c(2 \times 2)$ s'écrit :

$$\begin{aligned} F_{h,k} &= 1 + e^{2i\pi(h+k)}, \quad h \text{ et } k \in \mathbb{Z} \\ F_{h,k} &= 0 \quad \text{pour } h+k = n + 1/2 \end{aligned}$$

ce qui correspond aux extinctions des pics $(m, n + 1/2)$ et $(m + 1/2, n)$, m et n entiers.

La $c(2 \times 2)$ suivant en double périodicité la corrugation du substrat dans les deux directions, le réseau réciproque résultant comprendra le réseau de tiges (m, n) du substrat, m et n entiers (révélé par le gaz de réseau), doublé d'un second réseau de tiges $(m + 1/2, n + 1/2)$ propre à la $c(2 \times 2)$ (voir figure 8.B.I c-). Plus simplement, la maille du réseau réciproque de la $c(2 \times 2)$ compte un pic supplémentaire en position $(1/2, 1/2)$ par rapport au gaz de réseau.

Remarquons le choix de nos notations : tous les pics de $c(2 \times 2)$ sont indicés par rapport au substrat, par homogénéité avec l'étude du gaz de réseau. Ainsi, le pic noté $(1, 0)$ pour le cuivre nu est également le pic $(2, 0)$ de la $c(2 \times 2)$.

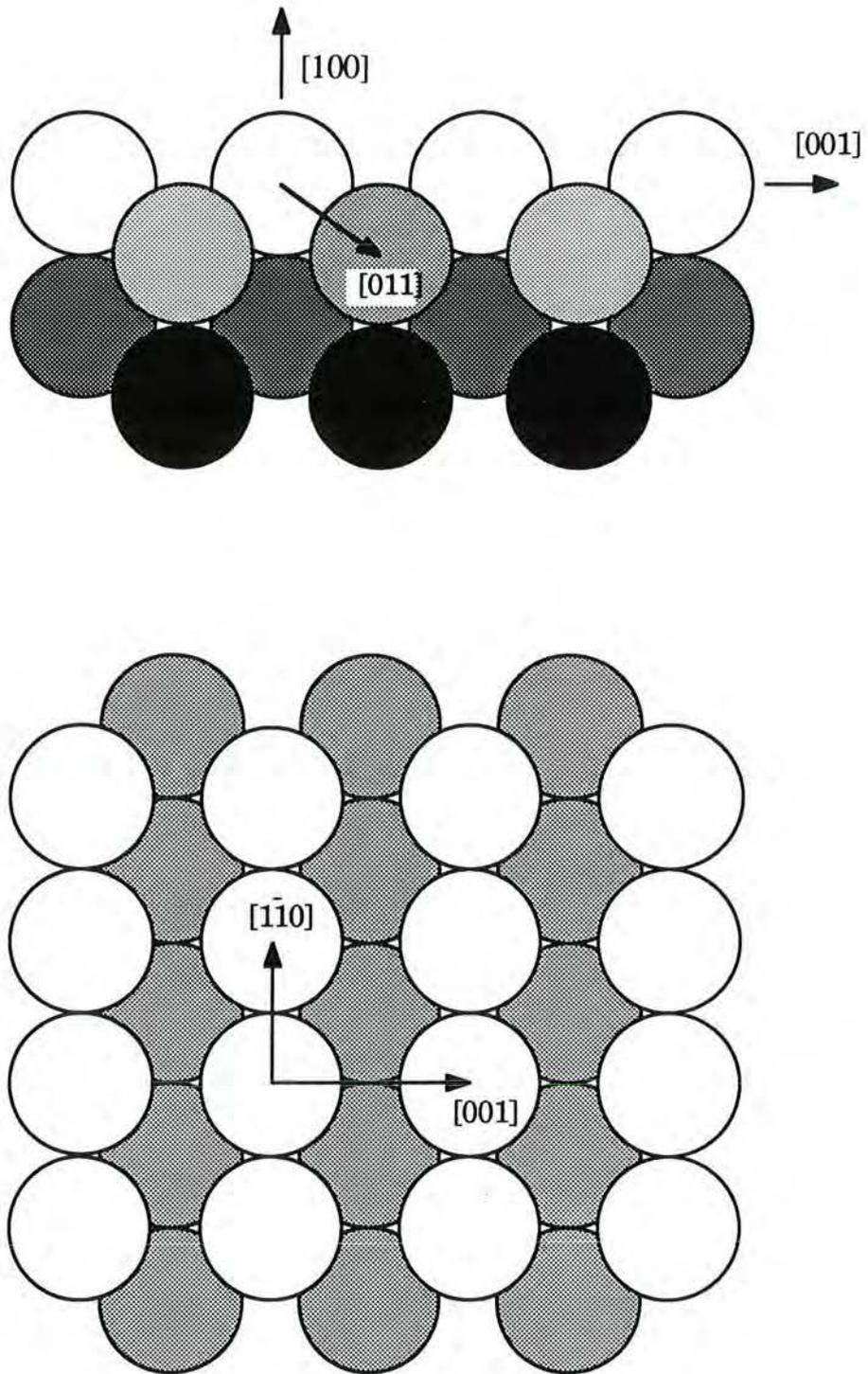


Figure 1.B.I : Représentation de la face (110) du cuivre (structure cubique à faces centrées), dans un modèle de sphères dures.

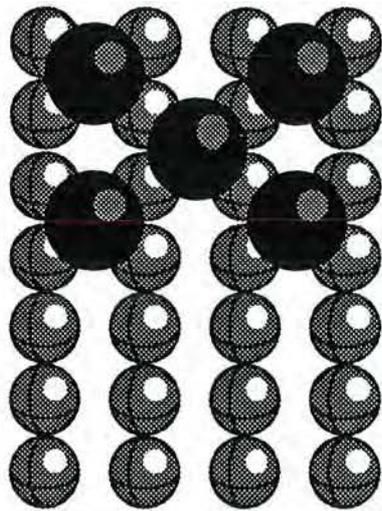


Figure 2.B.I : Structure $c(2 \times 2)$ du plomb sur le cuivre (110)

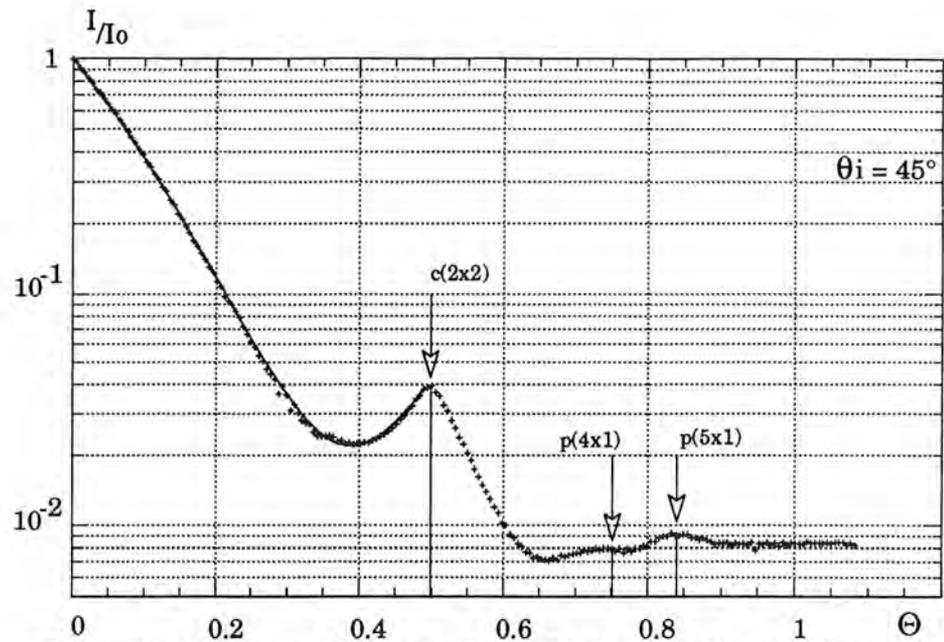


Figure 3.B.I : Evolution de l'intensité normalisée I/I_0 du spéculaire en fonction du taux de couverture. Les maxima d'intensité correspondent à la complétion des structures $c(2 \times 2)$, $p(4 \times 1)$ et $p(5 \times 1)$.

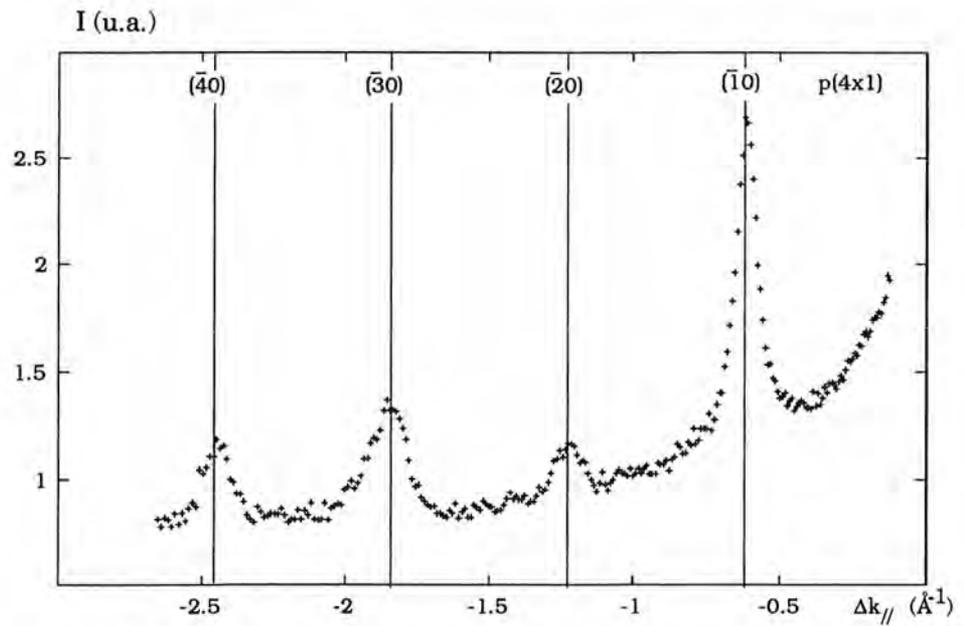


Figure 4.B.I : Profil d'intensité du spectre de diffraction en fonction de la différence de vecteur d'onde parallèle à la surface. La structure $p(4 \times 1)$ est mise en évidence par l'observation de quatre de ses pics de diffraction.

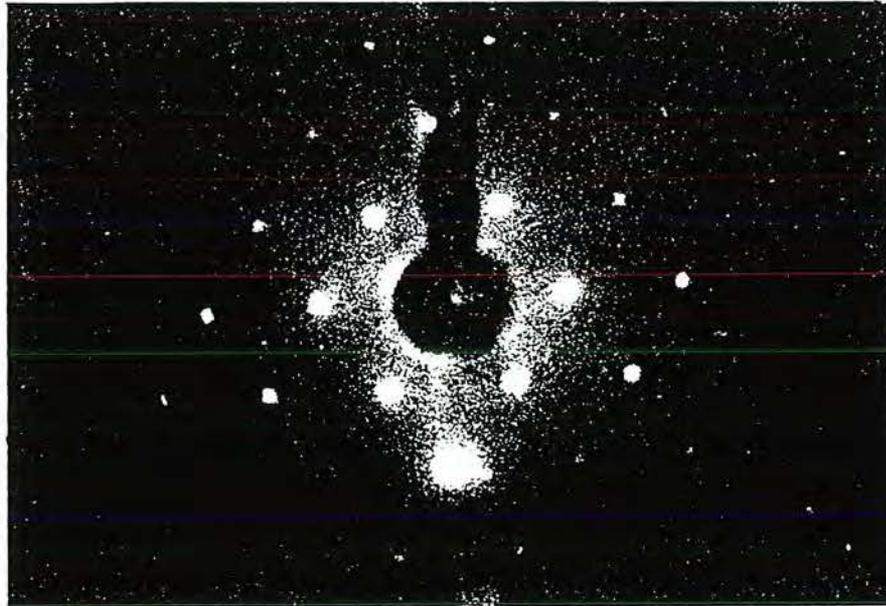


Figure 5.B.I : Structure $c(2 \times 2)$ formée par le plomb sur le cuivre (110)
Figure obtenue par diffraction d'électrons lents.
La complétion de cette structure définit le taux de couverture égal à $\theta = 0.5$
(un site sur deux du cuivre est alors occupé).

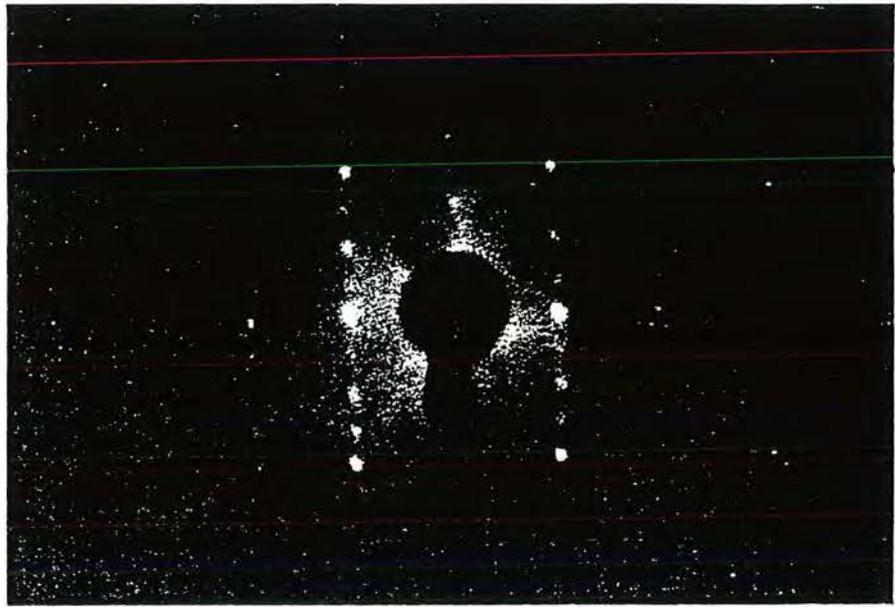


Figure 6.B.I : Structure $p(4 \times 1)$ formée par le plomb sur le cuivre (110)
Taux de couverture théorique d'apparition : $\theta = 0.75$.

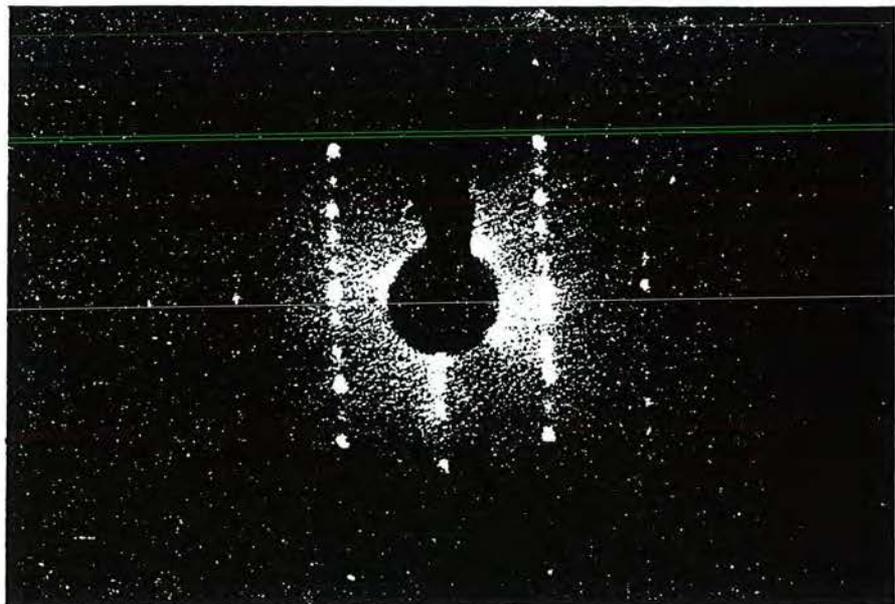


Figure 7.B.I : Structure $p(5 \times 1)$ formée par le plomb sur le cuivre (110).
L'apparition de cette structure marque la complétion de la monocouche
(taux de couverture théorique d'apparition $\theta = 0.8$)

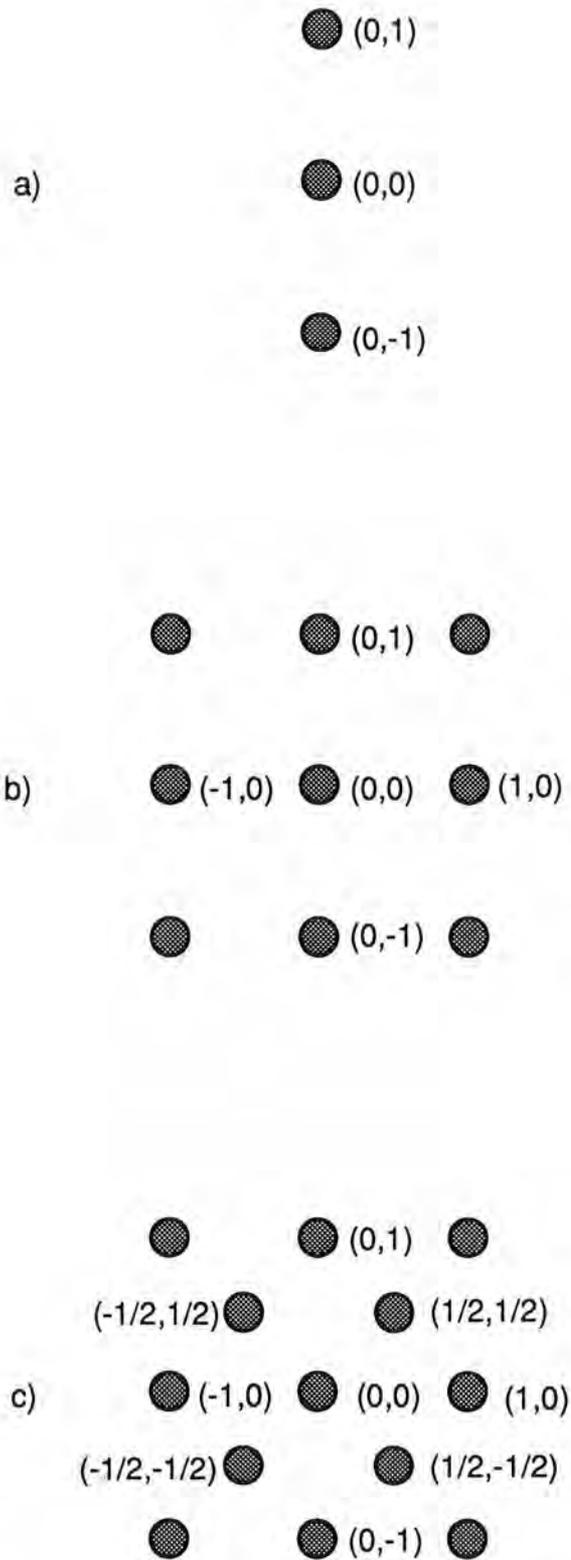


Figure 8.B.I : Spots de diffraction d'hélium apparaissant :
 a) pour une surface nue de cuivre (110)
 b) pour une surface faiblement recouverte de plomb
 c) pour une structure $c(2 \times 2)$ de plomb sur cuivre (110).

CHAPITRE B.II

LES BAS TAUX DE COUVERTURE

I - INTRODUCTION

I.1. Définition de la section efficace de diffusion

La notion de section efficace de diffusion a été introduite pour interpréter la chute de l'intensité du pic spéculaire réfléchi par une surface polluée. Cette introduction s'est faite par analogie avec la section efficace de collision, exprimant la probabilité de collision d'un faisceau d'atomes traversant une phase gazeuse [16].

Cette dernière section efficace est définie par la loi d'atténuation de l'intensité du faisceau incident en fonction de la distance parcourue dans la phase gazeuse (loi de Lambert-Beer) :

$$I = I_0 \exp[-n \sigma x] \quad (1)$$

où x est la distance parcourue dans le gaz par les atomes du faisceau (en cm), n la densité volumique d'atomes du gaz (en at/cm^3) et σ la section efficace de collision (en cm^2). Lorsque la phase gazeuse n'est pas trop dense, on peut généralement écrire :

$$I = I_0(1 - n \sigma x) \quad (2)$$

Dans le cas d'un faisceau réfléchi par une surface recouverte d'un faible taux de couverture θ d'atomes supplémentaires (typiquement $\theta < 0.05$), la décroissance de son intensité est linéaire en fonction de θ :

$$I = I_0(1 - \alpha \theta) \quad (3)$$

En écrivant α , nombre sans dimension, en fonction de la densité de sites sur la surface n_s :

$$\alpha = n_s \cdot \Sigma,$$

on définit ainsi la section efficace de diffusion Σ par analogie formelle avec l'équation (2) :

$$I = I_0(1 - n_s \Sigma \theta) \quad (4)$$

Cette relation est valable pour les adatoms comme pour les lacunes. Les adatoms ou les petites admolécules (CO par exemple) présentent généralement des sections efficaces de l'ordre de 100 \AA^2 [17]. Les lacunes monoatomiques de Pt(111), étudiées par G. Comsa [18] ont pour leur part une section efficace de $\Sigma = 150 \text{ \AA}^2$.

Enfin, dans le cas particulier des adatoms de plomb, des valeurs voisines de 80 \AA^2 ont été observées sur différents substrats [19, 20, 21, 22].

I.2. Représentation classique de la section efficace

La section efficace de diffusion correspond à une zone de perturbation du potentiel d'interaction entre le faisceau et la surface. La représentation généralement adoptée est celle d'une demi-sphère reposant sur la surface et centrée sur l'atome adsorbé. Cette image tridimensionnelle suppose un "effet d'ombre" plus ou moins marqué suivant l'angle d'incidence du faisceau, dont résulte une section efficace apparente variable selon le facteur $1/\cos \theta_i$. Le cas du CO sur Pt(111) par exemple a confirmé la validité de cette représentation sur une surface "lisse" [6].

I.3. Lois de décroissance du pic spéculaire

Pour étendre l'ajustement de $I = f(\theta)$ au delà de quelques % de la monocouche, des lois non linéaires doivent être envisagées : expérimentalement, un écart à la linéarité est généralement observé à partir de $\theta = 0.05$ ou 0.06 .

En effet, les sections efficaces des adatoms étant en diffraction d'hélium sensiblement supérieures à "l'aire" des atomes (de l'ordre de dix fois plus étendues), deux atomes à proximité commencent alors à voir leurs sections efficaces se recouvrir, selon le phénomène classique appelé "overlap" [23]. Il en résulte une atténuation de la perte d'intensité, l'intensité variant alors suivant des lois de décroissance qui rendent compte de la distribution des adatoms, et non plus seulement de leur nombre sur la surface.

D'une manière générale, ces lois non-linéaires sont basées sur le calcul de la probabilité d'occupation des sites : A θ fixé, la probabilité pour qu'un site soit inoccupé est $1 - \theta$. Ce site participe à la réflexion du pic spéculaire dans la mesure où il n'est pas recouvert par la section efficace d'un atome voisin. Ceci suppose que les α sites plus proches voisins soient également inoccupés. La probabilité correspondante sera $(1 - \theta)^\alpha$ soit :

$$I = I_0(1 - \theta)^\alpha \text{ avec } \alpha = n_s \Sigma = \frac{\Sigma}{A}$$

soit le rapport de la section efficace Σ d'un atome adsorbé sur l'aire A d'un site du substrat.

Dans le cas du système Pb/Cu (110), la structure vers laquelle tend le gaz de réseau est la $c(2 \times 2)$, qui est une structure de dégénérescence deux (elle peut se construire sur deux sous-réseaux). Pour chaque adatome, le nombre de sites disponibles sur un sous-réseau donné est alors divisé par deux par rapport au cas précédent, ce qui conduit à la probabilité d'occupation d'un site autorisé de $1 - 2\theta$. De plus, parmi les α sites qui entourent celui-ci, $\alpha/2$ sont déjà libres, d'où la relation:

$$I = I_0 (1-2\theta)^{\alpha/2}$$

Ce raisonnement simple est validé par le calcul exact à une dimension de l'adsorption sur un seul sous-réseau, qui permet de démontrer cette loi de décroissance. A deux dimensions le calcul est plus compliqué, mais on peut montrer par simulation de la désorption aléatoire à partir de la structure $c(2 \times 2)$ que l'intensité suit bien une loi de ce type.

G. Comsa et B. Poelsema généralisent cette relation en introduisant le paramètre m , nombre de sous-réseaux équivalents susceptibles d'être occupés [7]:

$$I = I_0 (1-m\theta)^{\alpha/m}$$

Cette formule est vérifiée pour de grandes sections efficaces et des adatoms distribués aléatoirement en sites sur la surface. Elle est applicable expérimentalement à un grand nombre de systèmes, dont par exemple CO ou NO sur Pt(111), Ni(111), etc...[7].

Si les lois linéaires rendent compte expérimentalement de la décroissance de l'intensité du pic spéculaire jusqu'à environ $\theta = 0.05$, les lois non-linéaires permettent généralement un ajustement de $\theta = 0$ à 0.20. Ce domaine correspond à la plage d'existence du "gaz de réseau", c'est-à-dire de la phase basse densité où les adatoms sont distribués aléatoirement sur la surface, tout en restant localisés dans les sites du substrat.

II - ETUDE DU PIC SPÉCULAIRE

II.1. Pic spéculaire à différents azimuts

A 393K, on mesure la décroissance de l'intensité du pic spéculaire selon trois azimuts particuliers: faisceau parallèle ou perpendiculaire aux canaux, ou suivant la direction des seconds voisins d'un site (direction diagonale de la maille $c(2 \times 2)$).

Chaque azimut est traité suivant différents angles d'incidence, dans une gamme de 35° à 70° par rapport à la normale à la surface.

II.1.1. Loi de décroissance en fonction de l'azimut

Le premier résultat de cette étude est que la décroissance du pic spéculaire suit pour tous les azimuts et jusqu'à $\theta = 0.15$ (ou 0.20) la loi (figure 2.B.II) :

$$I = I_0 (1-2\theta)^{\alpha/2}$$

Nous avons vu précédemment que cette loi suppose dans le cas général l'adsorption des atomes sur un sous-réseau parmi deux possibles. Nous avons donc vérifié cette loi par simulation comme indiqué dans l'introduction en désorbant aléatoirement les adatoms à partir d'une $c(2 \times 2)$ parfaite, et jusqu'à la surface nue. La conclusion est que dans les derniers stades de la désorption (typiquement de $\theta = 0.2$ à $\theta = 0$), l'intensité théorique suit bien la loi précédente.

Etudes par simulations Monte-Carlo

Pour comprendre l'origine physique de cette loi, nous avons réalisé différentes simulations, cette fois en adsorption à partir de $\theta = 0$. Dans la simulation précédente, la structure initiale $c(2 \times 2)$ fixait les conditions d'agencement des atomes sur la surface, et impliquait naturellement la loi recherchée. Dans le cas présent, seul le type d'interaction des atomes entre eux fixe leur configuration de remplissage et la loi associée.

Nous avons d'abord vérifié qu'en cas d'absence d'interaction entre adatoms, l'intensité diverge de sa loi expérimentale. Puis nous nous sommes placés dans le cas d'une exclusion (ce qui est géométriquement le cas dans la direction des canaux en raison de la taille des atomes de plomb par rapport aux sites), ou d'une répulsion plus ou moins forte aux premiers voisins. Mais nous avons constaté que quelque soit la valeur attribuée à l'énergie répulsive, la courbe obtenue diverge de la courbe expérimentale dès $\theta = 0.1$ (la pente dans tous les cas est trop accentuée ; voir figure 2bis.B.II). Une simulation Monte-Carlo de la position des atomes permet par ailleurs de visualiser leur agencement, avec un simple potentiel de paire répulsif entre adatoms (à $\theta = 0.25$ sur la figure 3.B.II).

Seule l'introduction d'un second terme à l'énergie d'interaction, sous la forme d'une attraction aux seconds voisins, permet d'ajuster parfaitement la courbe de simulation par la loi en $(1 - 2\theta)^{\alpha/2}$. Notons que nous appelons ici "seconds voisins" deux sites voisins dans la direction diagonale $[1\bar{1}1]$, puisque nous qualifions (un peu abusivement) de premiers voisins les sites voisins à la fois selon $[1\bar{1}0]$ et selon $[001]$.

L'adjonction d'une attraction entre les adatoms diminue évidemment la pente simulée de la décroissance de l'intensité, car elle accentue le recouvrement des sections efficaces et augmente l'aire effective de cuivre nu qui réfléchit le faisceau dans le pic spéculaire. On vérifie par ailleurs que cette loi est équivalente à un remplissage

aléatoire (Random Sequency Filling) de la couche sur un seul sous-réseau (figure 2bis.B.II).

En conclusion, l'adsorption des atomes sur un seul sous-réseau est une condition locale dès les bas taux de couverture, les adatoms étant exclus des sites de premiers voisins et subissant une certaine attraction vis-à-vis des sites de seconds voisins. Naturellement, la faible densité des adatoms permet globalement une distribution des adatoms sur les deux sous-réseaux, et d'ailleurs l'adsorption sur un seul ou sur les deux sous-réseaux est indifférenciée avant $\theta = 0.05$.

Cependant, cette double interaction place dès le départ le gaz de réseau en configuration de remplissage de la $c(2 \times 2)$, le motif de cette structure (deux atomes en position de seconds voisins) étant susceptible d'apparaître à très faibles taux de couverture, bien que de véritables îlots de $c(2 \times 2)$ n'apparaissent pas avant $\theta = 0.2$.

II.1.2. Anisotropie de la section efficace

Le second résultat important de l'étude du pic spéculaire à différents azimuts est que la section efficace, mesurée selon $\Sigma = \alpha \cdot A$ où A est l'aire d'un site ($A = 3.61 \times 2.55 \text{ \AA}^2$), croît lorsque l'azimut évolue entre les directions parallèle et perpendiculaire (voir figure 4.B.II).

L'interprétation la plus directe est de concevoir que la section efficace d'un atome isolé est allongée dans la direction des canaux, suivant ainsi l'anisotropie du substrat. En effet l'ombre portée d'un tel volume serait alors maximale lors d'une observation perpendiculaire aux canaux (voir figure 1.B.II).

Cependant, on ne peut encore écarter l'idée que ce soient les objets diffractants eux-mêmes qui soient anisotropes, c'est-à-dire qu'ils soient formés de plusieurs atomes associés plutôt parallèlement aux canaux. On vérifie par ailleurs que la variation de section efficace avec l'angle d'incidence ne suit pas une loi en $1/\cos \theta_i$, mais plutôt une loi en $(a + b \cdot \text{tg } \theta_i)$ révélatrice d'une forme ellipsoïdale de cette section efficace (lois en pointillés sur la figure 3.B.III). Ceci confirme simplement son anisotropie sans argumenter l'une ou l'autre des deux hypothèses.

II.2. Lois de décroissance et section efficace en fonction de la température

II.2.1. Première série d'expériences

On enregistre la décroissance de l'intensité du pic spéculaire sous flux de plomb à partir de la surface nue et à basses températures, de l'ordre de 180K à 370K (figure 5.B.II). Toutes les courbes expérimentales suivent une loi en $(1 - 2\theta)^{\Sigma/2}$, les ajustements

étant bons jusqu'à $\theta = 0.15$ ou 0.2 (par habitude, on notera désormais Σ la section efficace réduite α). La conclusion immédiate est que les atomes sont disposés localement suivant un seul des deux sous-réseaux de la $c(2 \times 2)$, à basses températures comme à 370K .

Les sections efficaces données par ces ajustements sont pratiquement les mêmes, ce qui indique encore une fois que le régime général d'évolution du gaz de réseau, entre $\theta = 0$ et 0.2 , est le même à basse (180K) et haute (370K) température. Cependant, on peut se demander quelle précision présente cette mesure de section efficace. Rappelons en effet que la section efficace d'un atome isolé est définie par la pente à l'origine de la courbe, c'est-à-dire par la loi :

$$I = I_0 (1 - \Sigma\theta)$$

quand θ tend vers 0. Les lois d'ajustement du gaz de réseau, étendues jusqu'à $\theta = 0.15$ ou 0.20 et qui utilisent et déterminent généralement Σ , sont valables dans la mesure où il n'y a pas "d'accident" au départ de la courbe, lequel peut être occulté par l'ajustement.

En d'autres termes, si la loi ne s'ajuste à la courbe qu'entre $\theta = 0.02$ et $\theta = 0.2$, par exemple, et non dès l'origine, la section efficace mesurée ne sera pas la vraie section efficace d'un atome isolé. Ceci pose le problème de la fenêtre d'ajustement lorsqu'il existe une variation de pente proche de $\theta = 0$.

II.2.2. Seconde série d'expériences

La question de la validité de l'ajustement a été en effet suggérée par une autre série d'expériences, a priori complémentaire de la précédente.

Ces expériences ont été réalisées en deux temps : on mesure d'abord la variation d'intensité du pic spéculaire sur cuivre nu (sans dépôt de plomb) en fonction de la température (typiquement de 140K à 340K). Dans un second temps, on dépose du plomb à quelques % de taux de couverture à 140K et on réalise la même mesure de variation d'intensité avec la température. Le rapport algébrique de ces deux courbes permet en particulier de s'affranchir des problèmes de pollution, cruciaux à basses températures. D'autre part, le très faible taux de couverture ($\theta = 0.025$ dans l'exemple présenté figure 6.B.II) permet d'écrire:

$$I(T)/I_0(T) = (1 - 2\theta)^{\Sigma/2} \cong 1 - \Sigma\theta$$

D'où

$$\Sigma(T) \cong \frac{1}{\theta} \cdot \left(1 - \frac{I(T)}{I_0(T)}\right)$$

soit la variation de la section efficace en fonction de la température, à θ donné. Les courbes correspondantes présentent une variation importante aux alentours de 230K , la section

efficace passant par exemple de 77 \AA^2 à 63 \AA^2 entre 170K et 270K à $\theta = 0.025$ (figure 6.B.II). Au delà de 270K, la section efficace est sensiblement constante, ainsi qu'à températures inférieures à 190K malgré une fluctuation plus importante (figure 7bis.B.II). Nous avons donc deux régimes concernant cette section efficace, à hautes et à basses températures, avec une transition aux alentours de 230K. Ce changement de régime est cependant irréversible, la section efficace restant globalement constante à température décroissante.

L'hypothèse de l'adsorption en bords de marche

Pour interpréter cette variation de section efficace, la première idée est d'évoquer un phénomène apparemment symétrique étudié par Ferrer et col. à hautes températures [8]. A partir d'une surface faiblement recouverte ($\theta = 0.03$), ces auteurs ont observé sur le système Pb/Cu(100) en fonction de la température une sensible augmentation de la section efficace aux alentours de 250° C (de 70 \AA^2 à 80 \AA^2), et encore plus sensible à plus bas taux de couverture (de 30 à 80 \AA^2 à $\theta = 0.003$). Cette augmentation est interprétée comme une transition des atomes adsorbés en bords de marches jusqu'à des sites de terrasses, sous l'effet de la température (figure 7.B.II).

La courbe de Ferrer de la section efficace en fonction de la température est donc symétrique par rapport à la notre, puisqu'à températures croissantes nous observons une diminution de la section efficace. En supposant l'existence d'un phénomène d'adsorption des adatoms en bords de marches à température ambiante, on peut imaginer par analogie une adsorption en terrasses à très basses températures (170K), par "gel" des adatoms sur la surface, permettant d'expliquer les sections efficaces supérieures mesurées, puis leur diffusion vers les bords de marches à partir de 230K. Le phénomène dans notre cas serait alors simplement cinétique, en accord avec son irréversibilité.

Cependant on conçoit mal, même à 170K, que le coefficient de diffusion de surface soit assez faible pour empêcher une décoration des bords de marches. D'autre part, cette hypothèse semble réfutée par la mesure de l'intensité du pic spéculaire en fonction de l'angle d'incidence, sur la surface nue. L'absence d'oscillation rendant compte de la périodicité moyenne des terrasses implique que cette périodicité est supérieure à la largeur de transfert de l'instrument, soit 200 à 300 \AA , alors que dans le cas de Ferrer et col., on observe une distribution de terrasses et donc de bords de marches très dense [9]. Il semble donc exclu que le phénomène observé soit lié à une adsorption en bords de marches.

Forte dépendance des valeurs de Σ avec le taux de couverture

La variation de section efficace reste donc momentanément inexpliquée. Cependant, si cette variation garde la même allure quelles que soient les courbes, les valeurs des sections efficaces à hautes et basses températures et l'écart entre ces valeurs

dépendent quant à elles fortement du taux de couverture de plomb déposé pour faire l'expérience (voir figure 7bis.B.II).

Ceci nous amène à introduire l'hypothèse d'un changement de pente se produisant avant ces taux de couverture. En effet, les sections efficaces calculées résultent d'une moyenne, pour chaque température, des valeurs de $I(T)/I_0(T)$ de $\theta = 0$ jusqu'au taux de couverture de l'expérience :

$$\Sigma(T) \sim 1/\theta (1 - I(T)/I_0(T))$$

Si un changement de pente se produit près de l'origine, son influence sera plus ou moins sensible selon qu'il intervienne à un taux de couverture proche ou éloigné du θ de l'expérience.

En conclusion, la courbe des sections efficaces calculées présente deux domaines de températures où les valeurs sont sensiblement constantes : la plus grande valeur à très basses températures (typiquement inférieure à 190K), la plus faible à partir de 250K. A ce stade de l'étude, nous n'avons pas encore d'explication satisfaisante à cette variation.

D'autre part, le fait que les valeurs des sections efficaces varient sensiblement si on change le taux de couverture de l'expérience, entre $\theta = 0.02$ et 0.04 , suggère une variation non linéaire de l'intensité entre $\theta = 0$ et ces taux de couverture.

II.2.3. Troisième série d'expériences

Un troisième type d'expériences a donc été mis en oeuvre, analogue au premier mais nettement plus précisément. Il s'agissait de déposer le plomb à flux beaucoup plus faible pour dilater en taux de couverture la courbe de décroissance de l'intensité du pic spéculaire, à ses premiers stades. A titre indicatif, la température de la cellule de Knudsen, l'évaporateur de plomb, a été réduite de 540°C à 450°C , ce qui correspond à diviser le flux par vingt.

Les courbes ont été enregistrées pour différentes températures: 193K, 223K, 253K et 273K (figure 8.B.II). Elles ont été "corrigées" de la pollution en leur retranchant les courbes de surface nue enregistrées dans les mêmes conditions d'expériences (on suppose qu'à ces très faibles taux de couverture, la surface est pratiquement équivalente à une surface nue vis-à-vis de la pollution). Notons que sur la figure, les courbes ont été arbitrairement décalées selon leur ordonnée pour des raisons de visibilité.

Changement de pente à $\theta = 0.01$

Le premier résultat est que toutes ces courbes présentent un changement de pente aux alentours du même taux de couverture: $\theta = 0.01$. Ce taux de couverture est la limite approximative entre ce qui semble être deux régimes de décroissance. Au delà de $\theta = 0.01$ (et jusqu'à l'extrémité des courbes à $\theta = 0.023$), la section efficace est constante quelle que soit la température (figures 9.B.II et 9bis.B.II). Remarquons que dans l'hypothèse première d'une adsorption localisée en bords de marches, aux premiers stades de la monocouche, la section efficace moyenne et donc la première pente mesurée seraient plus faibles au départ. C'est l'inverse qui est observé.

Le second résultat est l'observation entre $\theta = 0$ et 0.01 de pentes variables avec la température, la courbe semblant même s'écarter de la linéarité à basse température (193K).

Conjonction de deux phénomènes

Nous sommes confrontés à un ensemble de résultats qui, s'il semble assez cohérent, n'en présente pas moins une certaine complexité. Il apparaît que deux types de phénomènes indépendants se conjuguent dans ce petit domaine de taux de couverture. Le premier est marqué par le changement de pente à $\theta = 0.01$, le second est lié à la non linéarité de la première section de courbe à basse température.

Examinons le premier phénomène, par exemple sur la décroissance de l'intensité du pic spéculaire sous flux de plomb à 273 K (figure 8.B.II et 9.B.II). La section de courbe entre $\theta = 0$ et $\theta = 0.01$ est sans équivoque linéaire, de même que la section suivante entre $\theta = 0.01$ et l'extrémité de la courbe à $\theta = 0.023$. Cette linéarité est typique d'un remplissage en gaz de réseau, où quelques associations d'adatoms en dimères ou trimères sont possibles, mais sans que les proportions entre les différentes espèces : monomères, dimères, trimères, n'évoluent avec le remplissage. En d'autres termes, le gaz de réseau se densifie sans changer sa composition, car si cela était le cas la section efficace moyenne d'un adatome, et par conséquent la pente, subirait une variation.

Le taux de couverture $\theta = 0.01$ marque un changement dans cette composition. Quelle est la justification physico-chimique de cette transition ? Nous n'avons pas les éléments pour répondre à cette question, mais le phénomène en lui-même nous semble assez marqué pour devoir être décrit. La seconde pente, plus faible que la première, exprime une diminution de la section efficace moyenne des adatoms et donc, en moyenne, un léger regroupement des atomes de plomb. On passe typiquement d'une situation où les atomes isolés sont largement majoritaires à une situation où les dimères atteignent une certaine proportion de la phase totale.

La section efficace moyenne relevant de la seconde pente est typiquement celle que nous avons mesurée sur les décroissances du pic spéculaire de $\theta = 0$ à $\theta = 0.2$. Le premier gaz de réseau observé entre $\theta = 0$ et $\theta = 0.01$ apparaît donc comme un prérégime de remplissage, le second type de gaz de réseau apparu à partir de $\theta = 0.01$ évoluant continûment jusqu'à la structure $c(2 \times 2)$. Les atomes des dimères et trimères, clairement associés en position de seconds voisins d'après les conclusions de la section précédente, forment les premiers motifs de cette structure.

Le second phénomène est moins clair. En effet, à des taux de couverture aussi infimes, la seule évolution possible de l'intensité due à un dépôt régulier de plomb sur la surface, semble bien être une décroissance linéaire. D'autre part la pente à l'origine à basses températures est sensiblement plus forte qu'à 273 K, ce qui mène, si l'on imagine avoir affaire à des atomes de plomb isolés, à des sections efficaces de l'ordre de 180 \AA^2 (figure 9bis.B.II la valeur 110 \AA^2 ne représente pas la pente à l'origine). Ces valeurs sont sans commune mesure avec les valeurs données dans la littérature, de l'ordre de 70 à 80 \AA^2 , qui sont plus proches par contre de celle calculée par la première pente à 273 K (60 \AA^2).

Il est donc possible que nous ayons affaire à un artefact systématique dans nos mesures, apparaissant dans les deux dernières séries d'expériences. Une hypothèse avancée est celle d'une pollution survenant vers 200 K mais essentiellement sur la surface nue, puisqu'à partir de $\theta = 0.01$ la courbe à 193 K suit la même loi qu'à 273 K (figure 8.B.II). Dans ce cas, la pollution occulterait simplement une partie de la surface, ce qui se traduirait bien par une baisse sensible de l'intensité au départ, mais sans perturber l'évolution ultérieure de la courbe. Le plomb sur la surface restée libre évolue comme à plus haute température avec changement de régime à $\theta = 0.01$. Cette pollution se désorberait vers 230 K (figures 6.B.II et 7bis.B.II) entraînant une baisse de la section efficace moyenne qui ne tenait naturellement pas compte du surplus d'atomes sur la surface. Sous cette hypothèse, ces variations de sections efficaces n'auraient donc pas de signification physique pour le système Pb/Cu(110).

Parmi les pollutions possibles, on peut évoquer par exemple la présence éventuelle de molécules d'eau sur la surface, bien que les températures de désorption de H_2O sur une surface propre de Cu(110) soit plus faibles que celles observées (les pics de désorption caractéristiques sont centrés sur 165 K et 175 K [49, 50]). La présence d'autres molécules coadsorbées peut parfois déplacer ces pics, ou provoquer d'autres désorptions vers 200 K (des groupements OH à partir de $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2/\text{Cu}(110)$ [51] par exemple...)

On peut d'ailleurs imaginer d'autres scénarios d'artefact, qui pourrait provenir par exemple d'une mauvaise recristallisation de la surface dans le cas particulier des expériences à très basses températures. Comme nous l'avons évoqué en fin de la Partie A, la procédure de préparation de la surface alors employée est un décapage à très basses

températures suivi d'un flash en température à 600 ou 700 K pour reconstituer la surface, et d'une redescente rapide vers les températures de travail. Si une certaine population d'adatoms de cuivre et de lacunes subsistaient alors, se réarrangeant éventuellement jusqu'au début du dépôt mais restant pour l'essentiel "gelée" jusqu'à 230 K, nous pourrions donner le même type d'interprétation du phénomène que précédemment.

Complémentarité des expériences

En guise de conclusion pour cette section, nous nous proposons de montrer que les trois séries d'expériences sont finalement complémentaires et cohérentes entre elles. La première donne la loi de décroissance du pic spéculaire relative au second gaz de réseau, les atomes étant majoritairement regroupés au niveau local sur un sous-réseau. L'ajustement des courbes jusqu'à $\theta = 0.2$ ignore le phénomène de départ, qui ne se manifeste que jusqu'à $\theta = 0.01$. La seconde série d'expériences nous a permis de calculer une section efficace moyenne de $\theta = 0$ à $\theta = 0.025$, en fonction de la température. L'atténuation des variations de section efficace avec l'augmentation du taux de couverture de l'expérience nous a conduit à supposer l'existence d'une première pente. D'autre part, les variations de la section efficace ont mis en exergue deux régimes de décroissance à hautes et basses températures, avec une température de transition de 230K.

Enfin, la troisième série nous a permis de préciser les résultats précédents, et nous a montré que deux phénomènes apparemment indépendants étaient en jeu : un changement de régime du gaz de réseau à $\theta = 0.01$ et un phénomène mal défini à basse température en deçà de ce taux de couverture. En définitive, l'intensité suit une loi commune en $(1 - 2\theta)^{\Sigma/2}$ au delà de $\theta = 0.01$. En deçà de ce taux de couverture l'intensité décroît linéairement à hautes températures, reflétant ainsi une distribution d'atomes isolés, et presque exponentiellement à basses températures selon un phénomène mal compris.

Enfin, pour vérifier la correspondance entre les deux derniers types d'expériences, nous avons calculé sur les courbes de la troisième série la section efficace moyenne jusqu'à $\theta = 0.025$, par la formule (analogue au calcul de la deuxième série d'expériences) :

$$I = I_0(1 - \Sigma\theta)$$

Les résultats présentés figure 6.B.II sont effectivement en accord avec la courbe de section efficace précédente.

III - ETUDE DES PICS DE DIFFRACTION

L'étude des pics (-1,0) et (-1,-1) (le pic (-1/2,-1/2) n'existant pas avant la formation de la c(2x2)) nous a permis de préciser et d'argumenter cette hypothèse de la formation de "petits polymères".

III.1. Etude du pic (-1,0)

Le spectre de diffraction du pic (-1,0) a été enregistré en fonction du taux de couverture. Nous avons vu que le pic (-1,0) du cuivre nu est éteint avant que les premiers dépôts de Pb ne révèlent la périodicité du substrat. Parmi les trois paramètres caractéristiques, la largeur et la position sont sensiblement constantes jusqu'à $\theta = 0.3$. Seule l'intensité présente naturellement une augmentation (puisque ce pic est sensible à tout atome en site) et suit une loi en θ^2 au moins jusqu'à $\theta = 0.2$ (figure 11.B.II). Cette loi est la signature d'une distribution aléatoire des atomes dans cette direction, qu'on qualifie généralement de gaz de réseau sans interaction. La constance des deux autres paramètres atteste de l'absence d'un autre régime de distribution des adatoms dans cette direction à ces taux de couverture.

En conclusion, cette étude montre que l'association des atomes ne se fait pas parallèlement aux canaux (en accord implicite avec l'hypothèse d'association en second voisins). Elle indique que ces objets diffractants sont totalement décorrelés dans la direction des canaux jusqu'à $\theta = 0.2$, ce qui exclu une croissance par îlots (qui introduiraient une corrélation dans la direction des canaux) au moins jusqu'à ce taux de couverture.

III.2. Etude du pic (-1,-1)

L'étude du pic a été menée avec une grande précision en taux de couverture (incrément de $\Delta\theta = 0.008$ dans la partie linéaire de l'intensité), entre $\theta = 0$ et $\theta = 0.2$. Ce pic qui représente la périodicité du cuivre nu dans la direction "diagonale" est également éteint à $\theta = 0$.

Variations d'intensité

Le résultat le plus remarquable porte une fois encore sur l'intensité, qui croît cette fois selon une loi en θ (figure 12.B.II). Cependant, l'interprétation exacte de cette loi pose un problème théorique, sauf dans le cas d'une ségrégation parfaite improbable ici. Nous avons néanmoins essayer d'établir un parallèle avec les calculs plus simples réalisés pour la diffraction des rayons X. De cette extrapolation, réalisée en tâchant d'évaluer les contributions respectives des deux techniques de diffraction, nous avons tenter d'extraire quelques informations générales concernant nos résultats.

Dans le modèle unidimensionnel avec interaction aux premiers voisins que nous développons en annexe, l'intensité prend la forme:

$$I = \theta^2 N_0^2 + \theta(1-\theta)N_0 \left(\frac{1+p-2\theta}{1-p} \right)$$

où N_0 est le nombre de sites, et p la probabilité pour un atome donné d'avoir un atome en premier voisin (relation définie pour $0 \leq p < 1$: $p = 1$: ségrégation parfaite, $p = 0$: ordre parfait d'un atome tous les deux sites, voir annexe)

Dans ce modèle valable pour les rayons X, le premier terme est un terme d'autocorrélation, c'est-à-dire qu'il mesure la contribution à l'intensité de tous les atomes pris individuellement. Le second terme est dit de corrélation aux premiers voisins, et mesure la contribution spécifique, due à l'association des atomes, des objets diffractants contenant plusieurs atomes.

La différence essentielle du point de vue de la diffraction entre rayons X et hélium est que pour l'hélium, les atomes regroupés ne contribuent pas au terme d'autocorrélation pour l'intensité. En d'autres termes, un tel objet diffractant a son facteur de forme qui lui est propre et donc différent de la somme des facteurs de forme des atomes individuels qui le composent : plus simplement l'hélium ne "voit" pas un îlot comme une somme d'adatomes, contrairement aux rayons X.

Application au cas du pic (-1,-1) en diffraction d'hélium

Dans le cas de la diffraction d'hélium, et sous l'hypothèse d'objets diffractants allongés dans la direction $[1\bar{1}1]$, le terme d'auto-corrélation (premier terme du modèle) est donc faible du fait que les atomes des objets allongés n'y participent pas, et peut probablement être négligé en première approximation devant le terme de corrélation aux premiers voisins.

Une simulation permet d'illustrer cette interprétation (figure 13.B.II). L'intensité du terme de corrélation seul est présentée sur cette figure pour un paramètre $p = 0.75$ (c'est-à-dire traduisant bien le cas d'un potentiel attractif modéré en position de premiers voisins dans la direction $[1\bar{1}1]$, et en pratique le cas d'une ségrégation partielle avec des atomes isolés). Cette courbe reproduit l'allure de la courbe expérimentale, avec en particulier une croissance linéaire jusqu'à $\theta = 0.10$ et un maximum d'intensité à $\theta = 0.15$. Cette correspondance semble indiquer le fondement de l'analogie présentée, et illustre les résultats précédents concernant l'existence d'associations d'atomes en position de seconds voisins dès les bas taux de couverture.

IV - CONCLUSION

L'étude des pics (0,0), (-1,0) et (-1,-1) à bas taux de couverture a permis de mettre en évidence une transition à $\theta = 0.01$ entre deux types de distribution des adatoms en fonction du taux de couverture. Nous avons d'une part de $\theta = 0$ à $\theta = 0.01$ un gaz de réseau composé essentiellement d'atomes isolés, et d'autre part, de $\theta = 0.01$ à environ $\theta = 0.2$, un gaz de réseau où les adatoms associés en dimères ou autres petits polymères sont, sinon majoritaires, du moins en proportion importante.

Un second phénomène, mal expliqué, affecte l'intensité du pic spéculaire à basses températures et essentiellement entre $\theta = 0$ et $\theta = 0.01$. Ce phénomène paraît indépendant de la transition à $\theta = 0.01$ et nous semble pouvoir être attribué à un artefact de manipulation.

Les lois d'ajustement de la décroissance du pic spéculaire avec le taux de couverture ignorent le premier régime du gaz de réseau mais permettent de caractériser le mode de remplissage de la surface jusqu'à $\theta = 0.2$. Les adatoms exercent entre eux une double interaction à courte portée : une répulsion aux premiers voisins (dans les directions parallèle et perpendiculaire aux canaux) et une légère attraction aux seconds voisins (dans les directions diagonales). L'existence dès $\theta = 0.01$ d'atomes associés en seconds voisins et constituant les premiers motifs de $c(2 \times 2)$ place le gaz de réseau en configuration de remplissage de la structure $c(2 \times 2)$, bien que naturellement celui-ci se fasse sous les deux sous-réseaux de cette structure.

Les lois de croissance de l'intensité des pics (-1,0) et (-1,-1) confirment l'existence d'objets diffractants allongés dans les directions diagonales, ces objets étant totalement décorrélés dans la direction des canaux. Ceci signifie en particulier que ces associations d'atomes n'ont pas véritablement de croissance en îlots avant $\theta = 0.2$ ou peut-être $\theta = 0.3$. Au delà, la décorrélation dans la direction des canaux disparaît progressivement (on n'a plus de gaz de réseau) pour aboutir à la formation de domaines de structure $c(2 \times 2)$, répartis sur ses deux sous-réseaux.

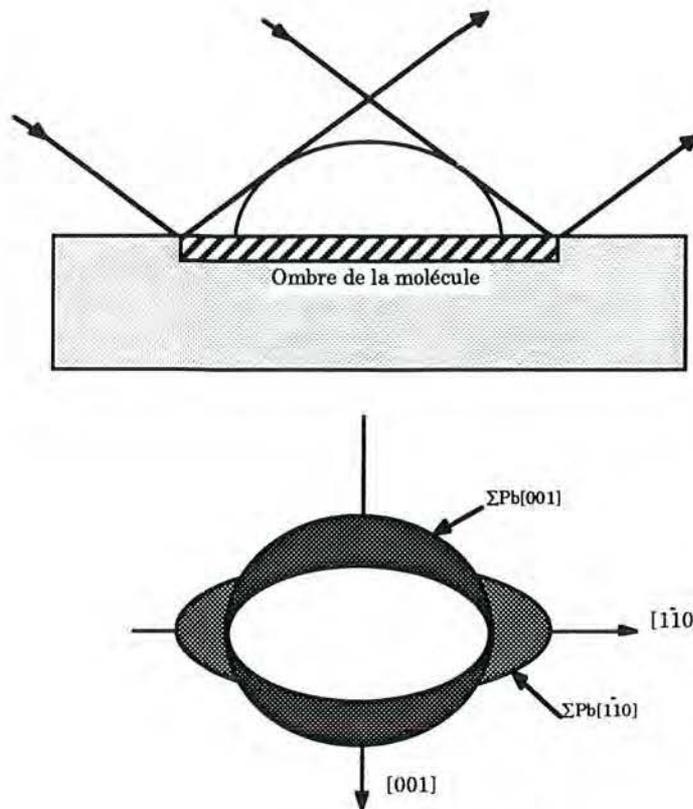


Figure 1.B.II : Section efficace anisotrope
 A angle d'incidence non nul, l'ombre portée du volume s'ajoute à sa surface de base.

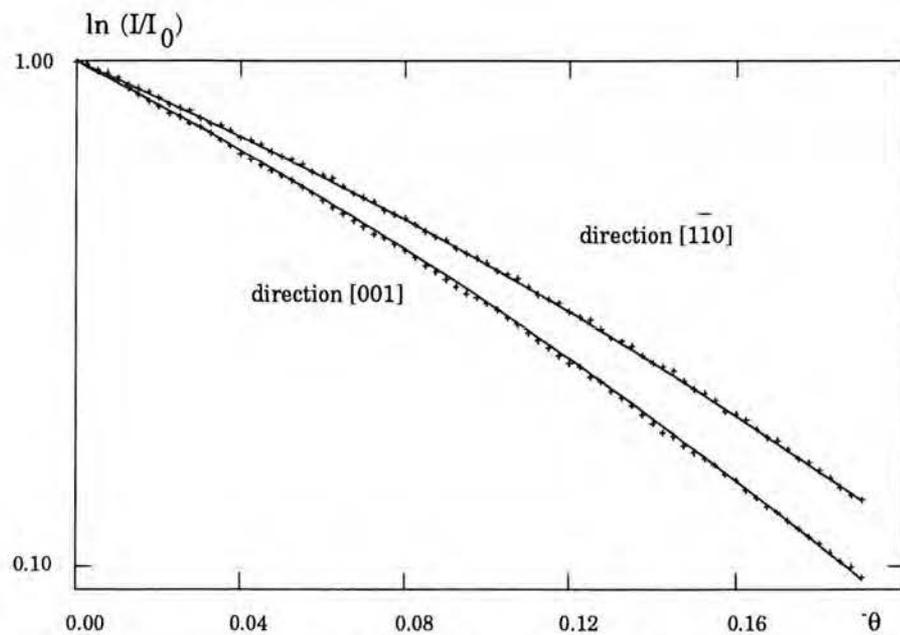


Figure 2.B.II : Décroissance de $\ln(I/I_0)$ du spéculaire en fonction du taux de couverture, à deux azimuts différents.
 Les points expérimentaux sont ajustés (courbes en traits pleins) par une loi en $(1 - 2\theta)^\alpha/2$, avec deux valeurs différentes de α .

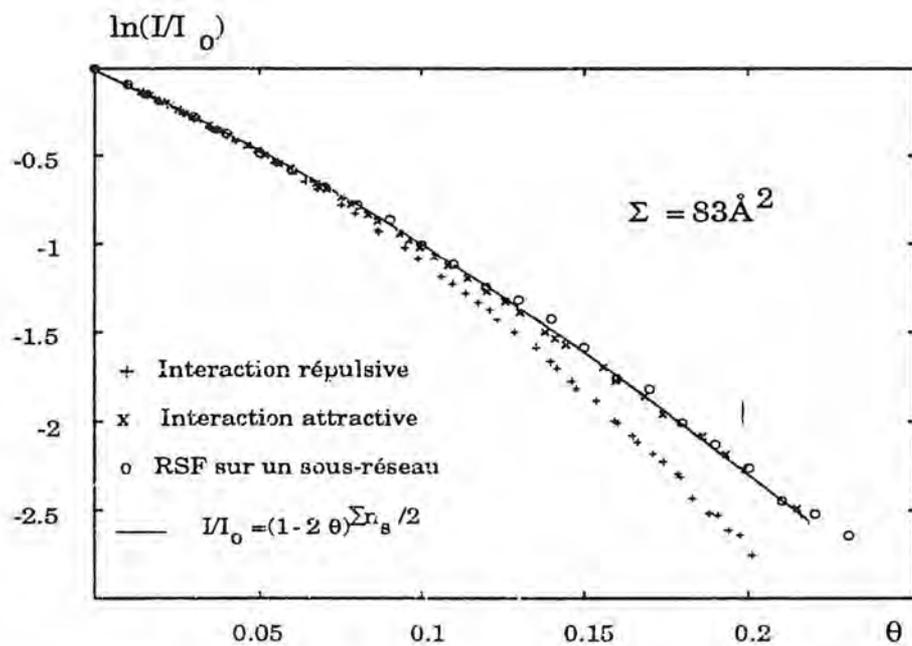


Figure 2bis.B.II : Simulations Monte-Carlo de l'intensité du spéculaire en fonction du taux de couverture, pour différents modèles.

La distribution aléatoire (RSF) sur un seul sous-réseau suit la loi de décroissance observée : $I/I_0 = (1 - 2\theta)^{\Sigma n_s / 2}$, de même qu'une distribution d'adatoms avec une interaction attractive aux seconds voisins. Par contre, une interaction répulsive seule ne permet pas d'ajuster la courbe expérimentale.

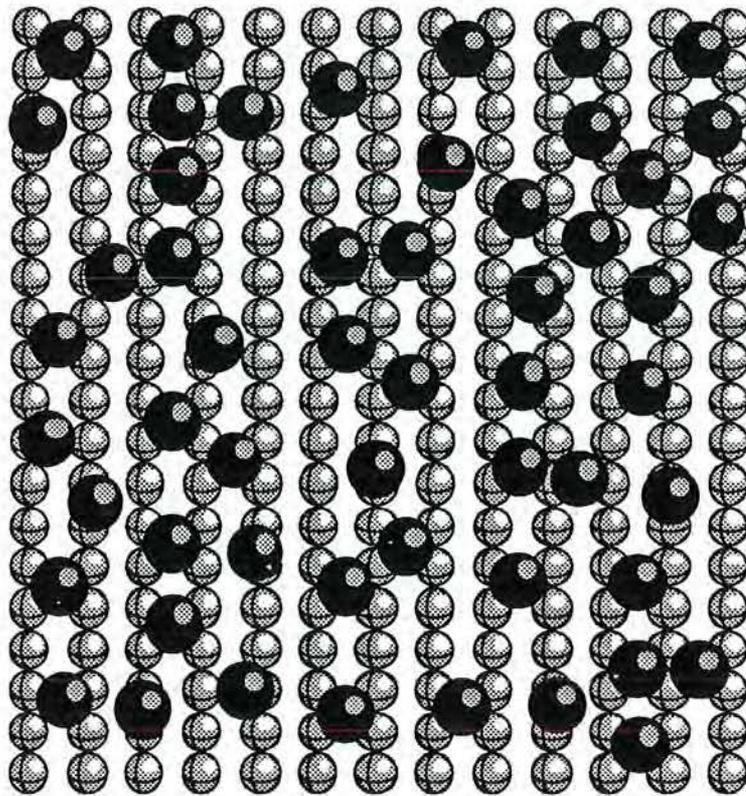


Figure 3.B.II : Simulation Monte-Carlo à $\theta = 0.25$ avec un potentiel de paire répulsif entre atomes de plomb (après 350000 évènements Monte-Carlo réussis).

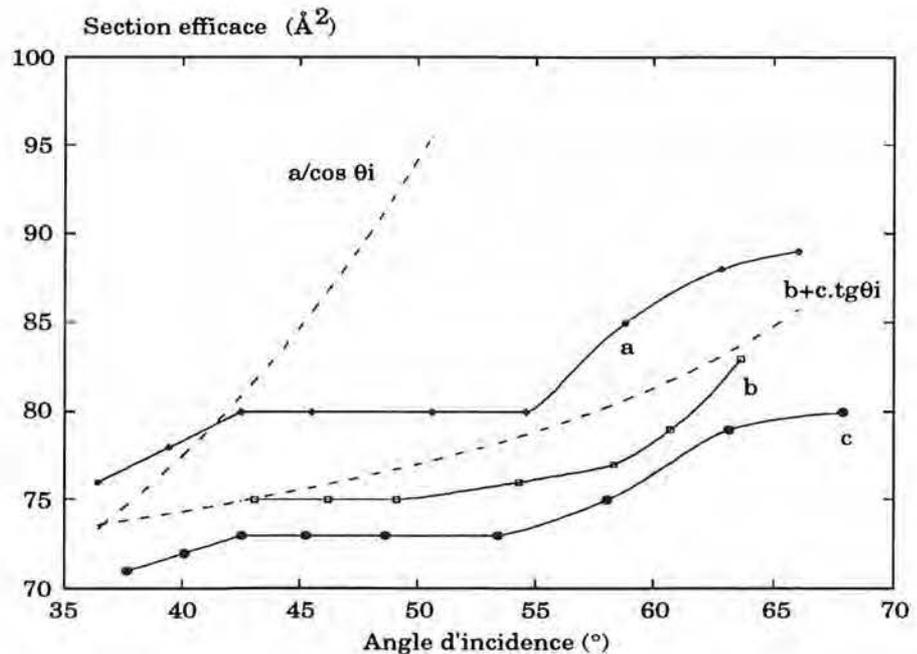


Figure 4.B.II : Section efficace en fonction de l'angle d'incidence, aux azimuts :
 a) perpendiculaire aux canaux
 b) diagonal (direction des 2ème voisins)
 c) parallèle aux canaux

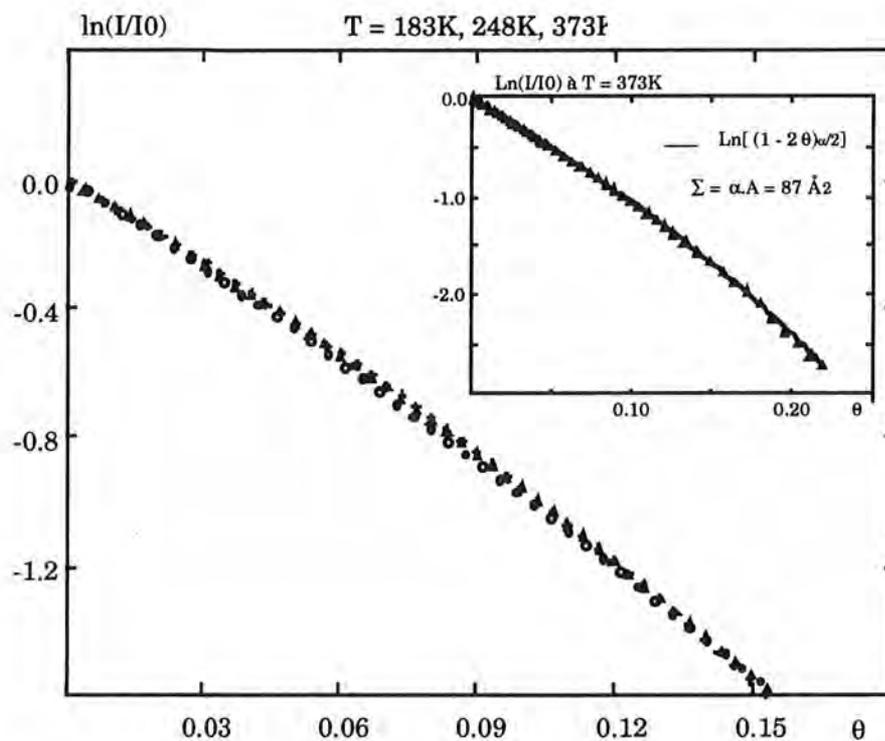


Figure 5.B.II : $\ln(I/I_0)$ du spéculaire en fonction du taux de couverture, pour différentes températures : T = 183 K, 248 K et 373 K.

Pour les trois températures, les courbes ont la même pente et sont ajustées jusqu'à $\theta = 0.15$ par la même loi (voir médaillon).

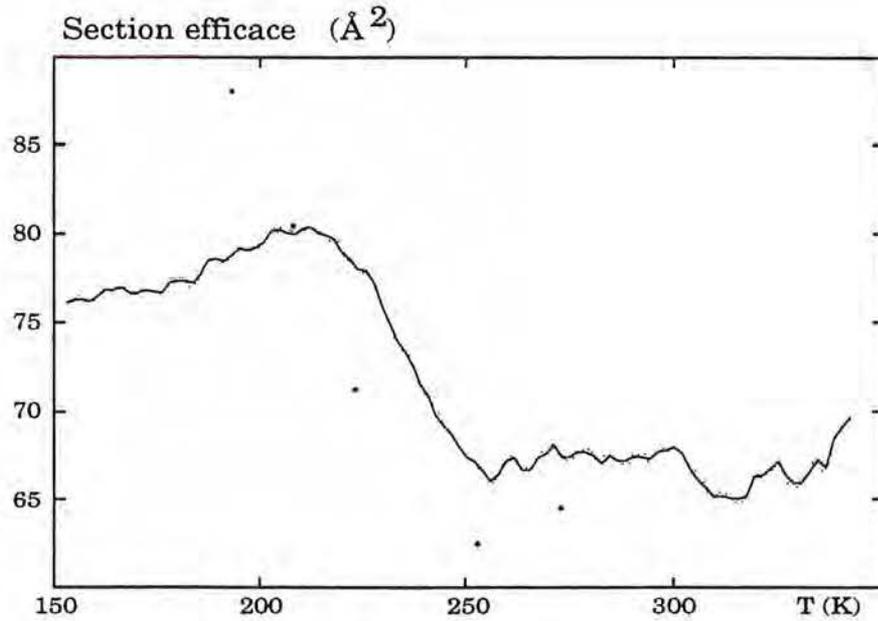


Figure 6.B.II : Section efficace d'un atome de plomb en fonction de la température.
 La courbe est tirée de l'expression $\Sigma(T) = 1/\theta (1 - I(T)/I_0(T))$.
 Les points isolés sont donnés par la pente moyenne des courbes $I = I_0 (1 - \Sigma\theta)$ à $\theta = 0.025$.

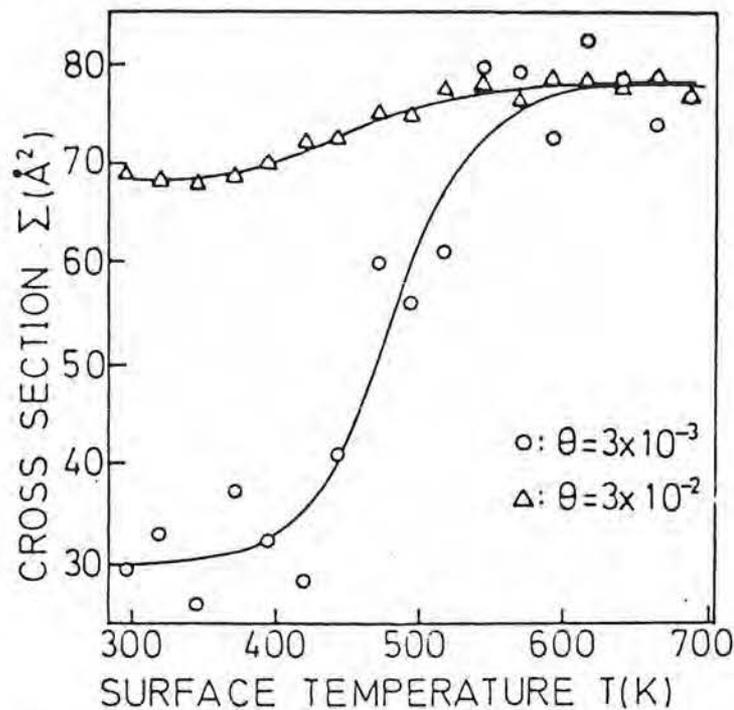


Figure 7.B.II : Section efficace en fonction de la température à faibles dépôts de plomb (d'après Ferrer et col. [22])
 La section efficace de diffusion du plomb sur le cuivre (100) augmente entre 400K et 500K, et particulièrement à très bas taux de couverture ($\theta = 0.003$).
 Ceci est interprété comme l'apparition dans le gaz de réseau des atomes de plomb précédemment adsorbés en bords de marches.

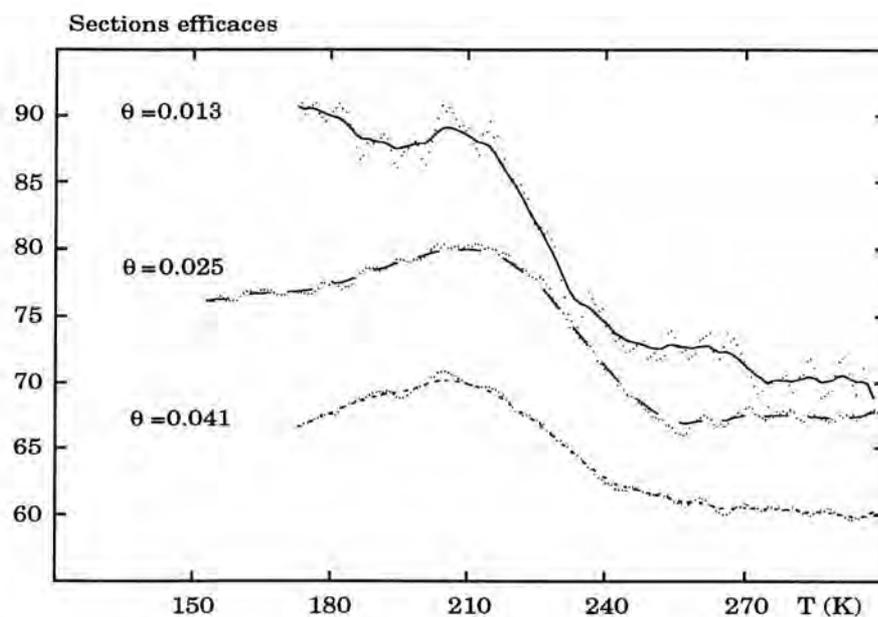


Figure 7bis.B.II : Evolution de la section efficace avec la température, mesurée sur différentes plages de taux de couverture.
 La section efficace mesurée plus près de l'origine (entre $\theta = 0$ et $\theta = 0.013$) est globalement plus élevée que celles provenant de plus grands domaines de mesure, ce qui suggère un changement de pente très proche de $\theta = 0$. D'autre part, la variation de section efficace autour de 230 K est observée pour les trois plages de taux de couverture.

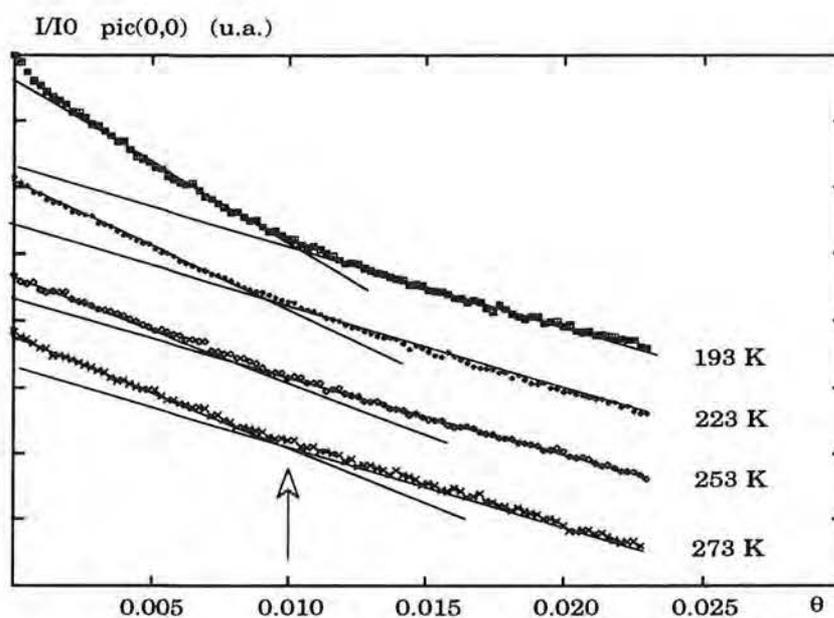


Figure 8.B.II : Intensité du pic spéculaire en fonction du taux de couverture, à différentes températures.
 Les intensités de départ sont arbitrairement décalées en y pour la présentation des courbes.

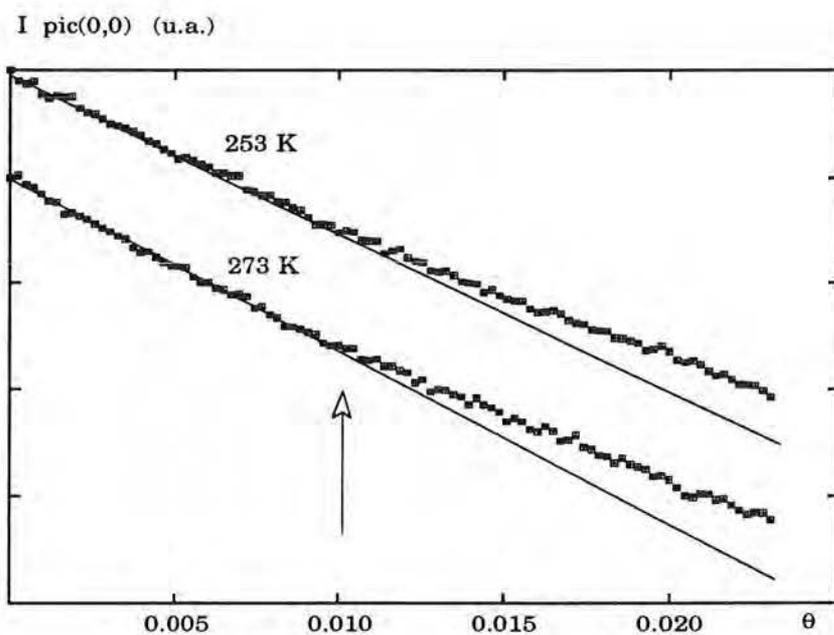


Figure 9.B.II : Intensité du spéculaire en fonction du taux de couverture, à $T = 253 \text{ K}$ et 273 K .
 On observe un changement de pente aux alentours de $\theta = 0.01$.

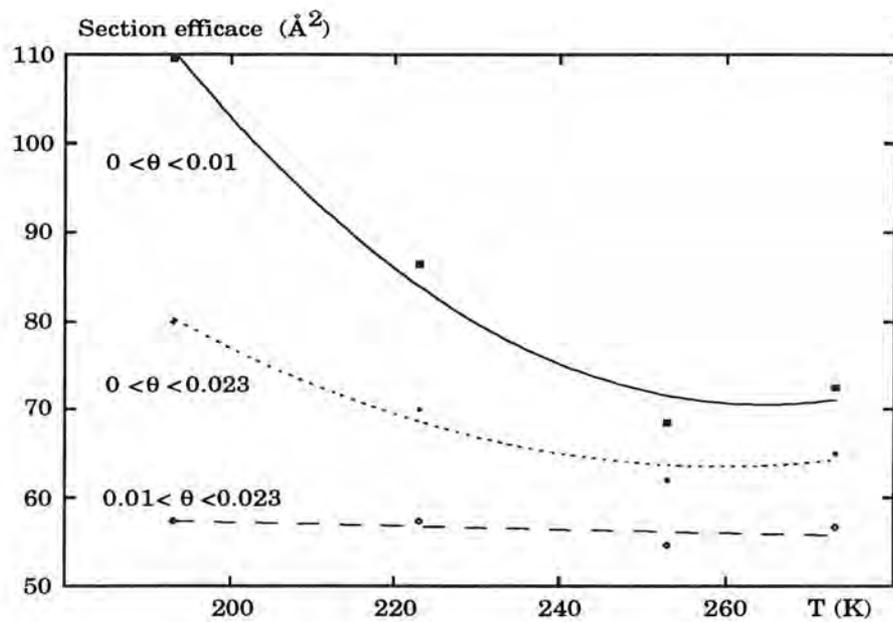


Figure 9bis.B.II : Section efficace mesurée à différentes températures.
 Les valeurs sont tirées des pentes des courbes $I(\theta)$ à différentes températures (figure 8.II) mesurées sur différentes plages de taux de couverture.
 Notons que la section efficace à 193K pour $0 < \theta < 0.01$ est tirée de la pente définie figure 8.II (partie non-linéaire).

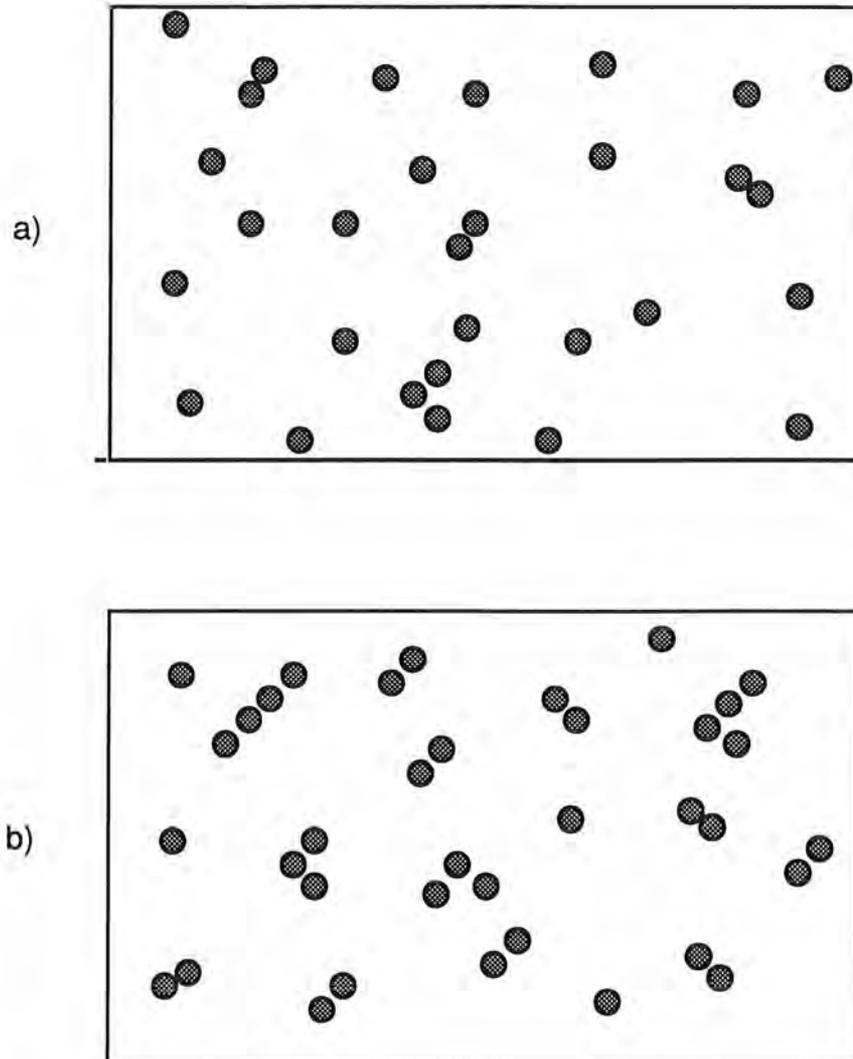


Figure 10.B.II Distribution schématique supposée de la taille des objets diffractants :

a) à $\theta < 0.01$

b) entre $\theta = 0.01$ et $\theta = 0.2$

Jusqu'à $\theta = 0.05$, l'augmentation de la densité se traduit essentiellement par la multiplication des objets diffractants (linéarité des décroissances d'intensité du spéculaire).

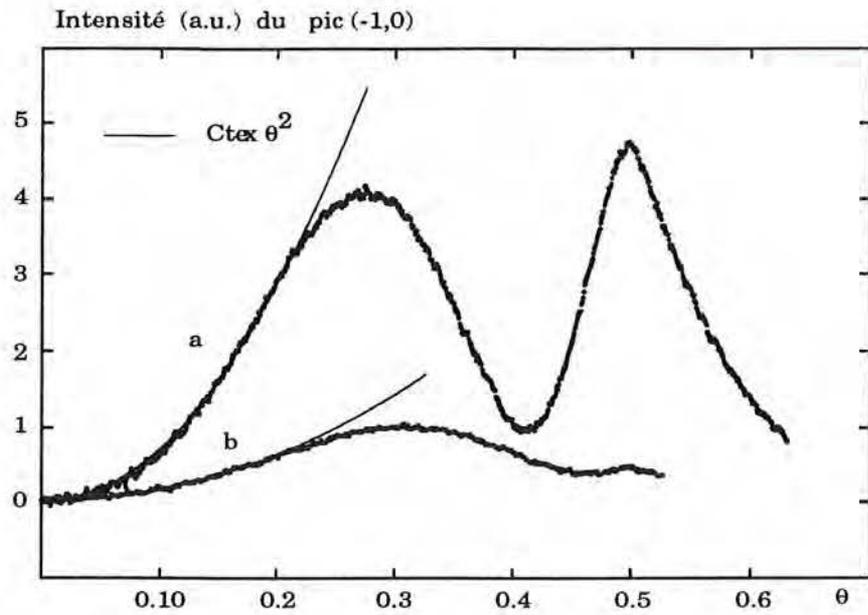


Figure 11.B.II : Intensité du pic (-1,0) en fonction du taux de couverture.
 Son évolution varie suivant l'angle d'incidence (et la température), mais elle suit dans les deux cas une loi en $I = \alpha \theta^2$ jusqu'à $\theta = 0.22$:
 a) $\theta_i = 64.4^\circ$ et $T = 300$ K
 b) $\theta_i = 59^\circ$ et $T = 393$ K

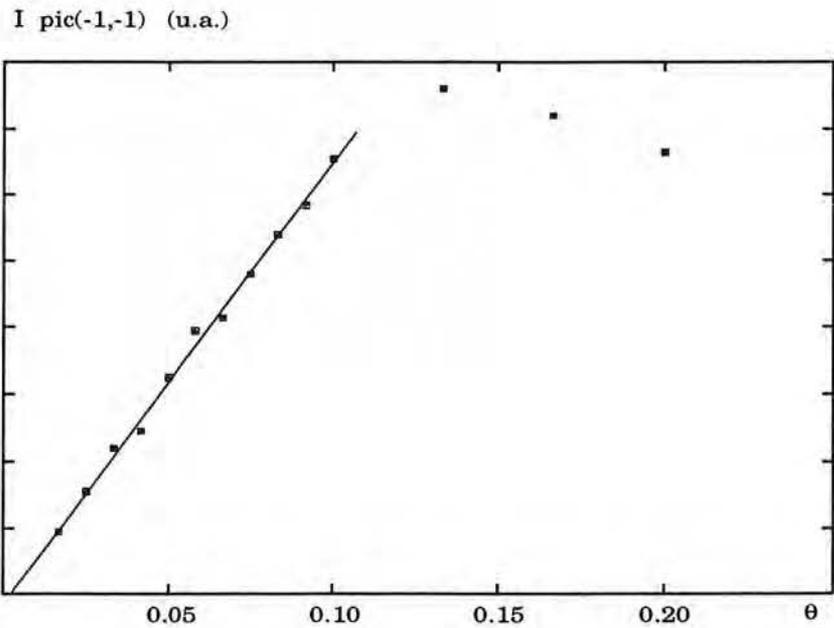


Figure 12.B.II : Intensité du pic (-1,-1) en fonction du taux de couverture.
 Contrairement au pic (-1,0), la loi suivie jusqu'à $\theta = 0.1$ est en : $I = \beta \theta$

I théorique du pic (-1,-1) (u.a.)

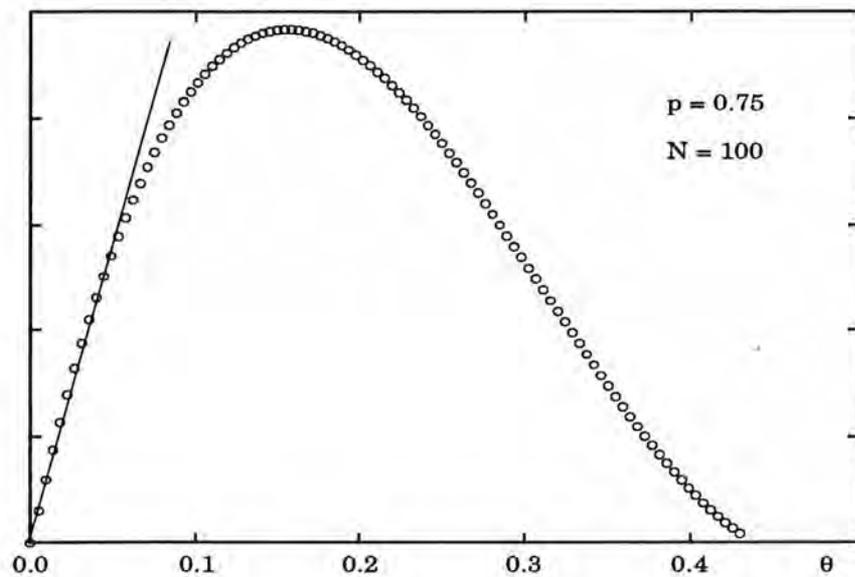


Figure 13.B.II : Intensité théorique du pic(-1,-1) en fonction du taux de couverture, donnée par le terme de corrélation aux premiers voisins du modèle présenté.

Modèle calculé pour une population statistique de 100 atomes et une probabilité $p = 0.75$ d'avoir, pour chaque atome, un premier voisin.

CHAPITRE B.III

LA FORMATION DE LA C(2X2)

I - INTRODUCTION

Nous avons précédemment évoqué l'existence des deux sous-réseaux possibles pour construire la c(2x2), lorsque nous avons abordé la question de la loi de décroissance de l'intensité du pic spéculaire. Nous allons maintenant examiner quelles peuvent être les conséquences de ces deux sous-réseaux pour les pics de diffraction. Ils peuvent être en effet à l'origine d'interférences constructives ou destructives affectant en particulier l'intensité des pics.

Sur la figure 19.B.III, on peut voir que la différence \vec{d} de "chemin optique" entre les deux sous-réseaux est de \vec{a} dans la direction $[1\bar{1}0]$ des canaux, et de $\frac{1}{2}(\vec{a} + \vec{b})$ dans la direction diagonale $[1\bar{1}1]$. D'une manière générale, la différence de phase s'écrit :

$$\varphi = \Delta\vec{k}_{//} \cdot \vec{d}$$

et l'intensité:

$$I_T = (A_1 + A_2 e^{i\varphi})(A_1 + A_2 e^{i\varphi}) = |A_1|^2 + |A_2|^2 + 2A_1 A_2 \cos \varphi$$

A_1 et A_2 étant les amplitudes de diffraction associées aux deux sous-réseaux.

Pic (1,0)

Dans le cas du pic (1,0) (ou (-1,0)) :

$$\Delta\vec{k}_{//} = \vec{a}^* \quad (\text{avec } \vec{a}^* \cdot \vec{a} = 2\pi) \quad \text{et} \quad \vec{d} = \vec{a}$$

$$\text{D'où} \quad \varphi = 2\pi$$

$$\text{L'intensité s'écrit alors :} \quad I_T = (A_1 + A_2)^2$$

Ce pic est "en phase" par rapport aux deux sous-réseaux : il n'est pas sensible à ce type de désordre planaire, l'intensité étant maximale comme s'il n'y avait qu'un seul sous-réseau.

Pic (1/2, 1/2)

Dans le cas du pic (1/2, 1/2) (ou (-1/2,-1/2)),

$$\Delta \vec{k}_{//} = \frac{1}{2}(\vec{a}^* + \vec{b}^*) \quad \text{et} \quad \vec{d} = \frac{1}{2}(\vec{a} + \vec{b})$$

D'où $\varphi = \pi$

Cette fois les deux sous-réseaux sont en opposition de phase pour ce pic, ce qui signifie que ce pic est sensible à leur présence. L'intensité s'écrira :

$$I_T = (A_1 - A_2)^2$$

et sera nulle lorsque les zones de $c(2 \times 2)$ relevant de chacun des sous-réseaux seront équivalentes.

Pic (1, 1)

Pour le pic (1,1) (ou (-1,-1)), enfin,

$$\Delta \vec{k}_{//} = \vec{a}^* + \vec{b}^* \quad \text{et} \quad \vec{d} = \frac{1}{2}(\vec{a} + \vec{b})$$

et donc $\varphi = 2\pi$: L'intensité s'écrit alors : $I_T = (A_1 + A_2)^2$

Ce pic est également "en phase" par rapport aux deux sous-réseaux.

En conclusion, le pic (1/2,1/2) sera le seul pic étudié à pouvoir présenter des variations, en particulier d'intensité, dues à l'existence des deux sous-réseaux de la $c(2 \times 2)$.

Dans ce chapitre, nous avons étudié la formation de la structure $c(2 \times 2)$ sur le pic spéculaire (0,0), sur les pics (-1,0) et (de manière plus secondaire) (-1,-1), et enfin sur le pic (-1/2,-1/2) caractéristique de cette structure. Le seul pic dans la maille réciproque à ne pas avoir été exploité pour cette étude est donc le pic (0,1), et ce en raison de la prépondérance de la contribution du substrat (due à la corrugation des canaux) occultant les variations d'intensité et de largeur propres à la surstructure. Les expériences ont été réalisées, sauf indication contraire, à $T = 393$ K et $\theta_i = 64^\circ$.

II - ETUDE DU PIC SPÉCULAIRE

II.1. Intensité du pic spéculaire

Nous avons débuté l'analyse de la croissance de la $c(2 \times 2)$ par une étude du pic spéculaire, le pic a priori le plus simple d'interprétation en raison du nombre minimum de paramètres qui l'influencent. Quels que soient l'angle d'incidence ou l'azimut, l'intensité

de ce pic présente une même allure générale : on observe un minimum aux environs de $\theta = 0.4$, puis un maximum à la complétion de la $c(2 \times 2)$ à $\theta = 0.5$ (voir figure 3.B.I).

Il faut remarquer cependant que le faible niveau de cette intensité dans la région de formation de la $c(2 \times 2)$ (typiquement à partir de $\theta = 0.3$) rend son étude en fonction du taux de couverture difficilement exploitable sans une étude conjointe de l'intensité de tous les pics de diffraction. Le pic spéculaire en effet donne généralement une image de la réflectivité de la surface, mais ce dans la mesure où cette réflectivité concerne l'essentiel du faisceau incident : lorsque certains pics de diffraction ont une intensité du même ordre de grandeur que l'intensité du pic spéculaire, celle-ci n'est plus seulement fonction de la réflectivité de la surface mais également de la nécessaire répartition de l'intensité incidente entre les différents pics.

L'augmentation marquée de l'intensité du pic spéculaire à partir de $\theta = 0.4$ suggère néanmoins l'apparition de domaines diffractants structurés. Une première question sera donc de déterminer si la formation de la $c(2 \times 2)$ débute bien aux alentours de $\theta = 0.4$ sous forme d'îlots.

II.2. Etude des oscillations de la largeur et de l'intensité du pic spéculaire à $\theta = 0.4$

Contrairement à l'intensité, la largeur à mi-hauteur du pic spéculaire n'est pas affectée par l'apparition des autres pics de diffraction. Nous l'avons étudié dans un premier temps en fonction du taux de couverture, entre $\theta = 0$ et $\theta = 0.5$ (figure 1.B.III).

Cette largeur présente des variations significatives dans les environs de $\theta = 0.4$. A peu près constante jusqu'à $\theta = 0.3$, elle connaît un important maximum vers 0.4. Cette augmentation peut traduire soit un désordre perpendiculaire à la surface, entraînant une variation de Δk_z (diffraction sur plusieurs niveaux par exemple), soit un désordre planaire agissant sur $\Delta k_{//}$ (défauts structuraux de la surface), ces deux contributions n'étant d'ailleurs pas incompatibles. Dans l'hypothèse d'un désordre planaire, des pics supplémentaires résultant de la périodicité de défauts et apparaissant dans les "ailes" de part et d'autre des pics de structures pourraient être à l'origine de l'élargissement.

Sans écarter totalement cette dernière hypothèse, nous avons toutefois mis en évidence une modulation suivant Δk_z de la tige (0,0) de diffraction à $\theta = 0.4$, en réalisant l'expérience type qui consiste à mesurer l'intensité et la largeur du pic en fonction de l'angle d'incidence (la "rocking curve"). Rappelons en effet que Δk_z est lié pour le pic spéculaire à l'angle d'incidence θ_i par la relation :

$$\Delta k_z = 2k \cos \theta_i$$

Une modulation apparaît effectivement sur les deux grandeurs intensité et largeur, à peu près en opposition de phase, avec des minima pour l'intensité vers $\theta_i = 20^\circ$, 40° et 59° (voir figures 2.B.III et 3.B.III). Notons, pour illustrer les remarques précédentes sur l'intensité, que l'apparition du pic (1,0) dans le spectre de diffraction (à $\theta_i = 51^\circ$) se traduit par une perturbation de l'intensité du pic spéculaire pour $\theta_i > 51^\circ$. La largeur pour sa part présente des maxima vers 40° et 59° .

Cette modulation est la signature d'interférences alternativement constructives et destructives entre deux niveaux de diffraction sur la surface. De la période d'oscillation on peut d'ailleurs tirer une hauteur h entre ces deux niveaux, par la relation :

$$[\Delta k_z(20^\circ) - \Delta k_z(40^\circ)].h = 2\pi.\Delta n$$

avec $\Delta n = 1$ pour des maxima voisins. On obtient une valeur de $h \sim 1, 2$ à $1,6 \text{ \AA}$ selon l'ajustement des courbes choisi, l'incertitude sur la position des maxima ne permettant pas une très bonne précision.

A la complétion de la structure $c(2 \times 2)$, à $\theta = 0.5$, une expérience de même nature montre la disparition complète de cette modulation (figure 2.B.III). Ce résultat est important car il montre que la différence de niveau de diffraction n'est pas imputable à la corrugation de la structure $c(2 \times 2)$ elle-même. Outre la question de l'origine de cette hauteur h , deux points restent à préciser en relation avec ces résultats. D'abord ces fluctuations de largeur et d'intensité sont-elles présentes sur d'autres pics de diffraction? D'autre part l'apparition des deux niveaux correspond-t-il à celle des îlots de $c(2 \times 2)$? Nous avons obtenu quelques éléments de réponses à travers l'étude du pic (-1,0).

III - ETUDE DU PIC (-1,0)

Ce pic répond de la périodicité $a = 2.55 \text{ \AA}$ des sites au fond des canaux qui est non seulement une périodicité de la structure $c(2 \times 2)$ mais également, on l'a vu, une périodicité de la surface nue révélée par le gaz de réseau (ce pic est indicé (-1,0) pour le cuivre nu mais c'est le (-2,0) de la $c(2 \times 2)$). Ce pic rend compte en conséquence de la formation de la $c(2 \times 2)$ mais aussi de façon difficilement dissociable de la distance moyenne entre les adatoms du gaz de réseau à plus bas taux de couverture, dans la direction des canaux.

Variations d'intensité et de largeur

Le pic (-1,0) présente par ses variations d'intensité et de largeur en fonction du taux de couvertures des résultats tout à fait particuliers. En effet, l'intensité de ce pic passe pour certains angles d'incidence par un minimum aux alentours de $\theta = 0.4$, alors que pour d'autres angles d'incidence ce minimum disparaît (voir figures 6.B.III et 7.B.III). Parallèlement la largeur du pic subit un fort accroissement centré sur $\theta = 0.4$ dans le cas du

minimum d'intensité, alors que dans le cas de l'absence de minimum d'intensité cette largeur reste remarquablement constante entre $\theta = 0.2$ à $\theta = 0.5$ (voir figure 8.B.III, à rapprocher de la figure 7.B.III).

Ces résultats semblent caractéristiques d'interférences destructives du faisceau à certains angles d'incidences, en relation avec le type de surface à $\theta = 0.4$. Il ne s'agit pas ici d'un désordre planaire lié à l'existence des deux sous-réseaux puisque pour ce pic, nous l'avons vu, ceux-ci sont en phase. On a donc ici clairement affaire à une interférence destructive entre plusieurs niveaux de diffraction.

Pour préciser ce résultat, nous avons construit expérimentalement la "rocking curve" de ce pic de diffraction, aux taux de couverture de $\theta = 0.4$ et $\theta = 0.5$. Comme pour le pic spéculaire dans la section précédente, l'étude du pic (-1,0) en fonction de l'angle de l'incidence permet de mettre en évidence la modulation suivant Δkz qui apparaît clairement pour la largeur et pour l'intensité à 0.4 (figures 9.B.III et 10.B.III). La hauteur h (entre les deux niveaux de diffraction) déterminée par les positions des extrema de largeur et d'intensité est ici de :

$$h = 1.21 \text{ \AA}$$

Par contre aucune oscillation n'existe pour le pic à $\theta = 0.5$ (figure 10.B.III) ce qui dégage la responsabilité de la corrugation de la $c(2 \times 2)$.

Pas de parois coupant la direction des canaux

Un résultat supplémentaire est apporté par la courbe réalisée en position "in-phase" (courbe b figure 8.B.III). L'absence de variation de largeur entre $\theta = 0.3$ et $\theta = 0.5$ pour le pic (-1,0) atteste de l'absence de parois périodiques coupant la direction $[1\bar{1}0]$ dans ce domaine de taux de couverture. En effet, la périodicité moyenne de ces parois se traduirait par des pics satellites élargissant le pic (-1,0).

IV - ETUDE DU PIC (-1,-1)

Les résultats des études du pic spéculaire et du pic(-1,0) suggèrent donc de façon cohérente l'existence de deux niveaux de diffraction. Comme nous allons le voir dans la prochaine section, le pic (-1/2,-1/2) ne peut rendre compte de ce phénomène en raison de sa croissance tardive, lié à l'opposition de phase entre les deux sous-réseaux pour ce pic (l'intensité est faible avant $\theta = 0.45$). Seul le pic (-1,-1) restait donc à étudier dans cette optique.

La variation de l'intensité en fonction du taux de couverture enregistrée pour différents angles d'incidence, ne révèle pourtant aucune disparition du minimum vers $\theta =$

0.35, existant entre un premier maximum "gaz de réseau" et le maximum de la $c(2 \times 2)$ (voir figure 13.B.III).

En fait, l'étude de ce pic est plus complexe que celle, par exemple, du pic $(-1,0)$, et aurait sans doute nécessité des investigations supplémentaires. Au moins deux contributions importantes sont en effet ici en compétition: d'une part les interférences entre les différents niveaux que l'on cherche à mettre en évidence, mais sans doute aussi d'autre part le fait que cette direction soit privilégiée pour l'association des atomes en premiers voisins dès les bas taux de couverture (voir chapitre B.II).

Le principal résultat concernant ces courbes est donc l'augmentation importante de l'intensité à partir de $\theta = 0.35$ environ, qui correspond probablement à la croissance des domaines de $c(2 \times 2)$ à laquelle ce pic est particulièrement sensible (plus en pratique que le pic $(-1,0)$ puisque celui-ci est l'objet d'interférences destructives).

V - ETUDE DU PIC $(-1/2,-1/2)$

Le pic $(-1/2,-1/2)$ est le seul pic purement caractéristique de la structure $c(2 \times 2)$, et est donc le plus approprié pour étudier sa formation. En particulier, il n'est pas sensible aux deux niveaux de diffraction puisqu'il ne "voit" pas le substrat, et ceci affranchit la largeur de ce type de contribution très importante pour le pic $(-1,0)$.

Nous avons étudié en détail l'évolution du pic $(-1/2,-1/2)$ à 393 K avec le taux de couverture (figure 14.B.III). L'intensité commence à apparaître de façon sensible vers $\theta = 0.37$ (figure 15.B.III), et croît fortement de $\theta = 0.45$ à 0.5. Parallèlement, la largeur du pic décroît jusqu'à environ $\theta = 0.46$ puis reste constante (figure 16.III), tandis que la position varie également jusqu'aux alentours de 0.45 où elle atteint une valeur fixe (figure 17.B.III). A titre indicatif, les spectres à $\theta = 0.39$ et $\theta = 0.49$ sont comparés figure 18.B.III.

L'intensité de ce pic étant uniquement sensible aux motifs de structure $c(2 \times 2)$, les premiers domaines cohérents $c(2 \times 2)$ mis en évidence sont donc détectés pour ce pic à $\theta = 0.37$. A partir de ce taux de couverture, l'augmentation progressive de la taille des domaines de $c(2 \times 2)$ conduit à la diminution de la largeur du pic ainsi qu'à l'augmentation de son intensité. La relaxation des mailles de $c(2 \times 2)$ existant à $\theta = 0.37$ est réduite progressivement jusqu'à ce que la distance moyenne entre les atomes retrouve sa valeur théorique pour cette structure, ce qui se traduit par une variation de la position du pic d'une position décalée vers le pic spéculaire jusqu'à la position théorique de la $c(2 \times 2)$. Cette relaxation suggère par ailleurs l'existence de parois légères séparant les domaines de $c(2 \times 2)$.

Un dernier point est lié à l'évolution différenciée du pic avant et après $\theta = 0.45$. A ce taux de couverture, les trois paramètres du pic voient en effet une rupture dans leur évolution: la largeur du pic atteint un minimum conservé jusqu'à la complétion à 0.5, la

position retrouve et conserve la position théorique de la $c(2 \times 2)$, et l'intensité connaît une croissance fortement accrue jusqu'à 0.5. Cette rupture est interprétée comme le dépassement par la taille des domaines de $c(2 \times 2)$ de la largeur de transfert de l'instrument (de l'ordre de 200 Å).

VI - INTERPRETATIONS

VI.1. Etat structurel de la couche à $\theta = 0.37$

Premiers domaines de $c(2 \times 2)$

L'existence dès $\theta = 0.37$ de domaines diffractants de structure $c(2 \times 2)$ est certifiée par l'apparition du pic $(-1/2, -1/2)$ à ce taux de couverture. Elle se traduit conjointement par une stabilisation puis une amélioration de la réflectivité de la surface à partir de ce taux de couverture jusqu'à $\theta = 0.5$ (la remontée de l'intensité du pic spéculaire s'amorce aux alentours de $\theta = 0.4$).

On peut cependant se demander pourquoi des domaines cohérents de $c(2 \times 2)$ ne sont pas observés avant $\theta = 0.37$, et à quoi correspond ce taux de couverture. On a vu en effet au chapitre précédent qu'une attraction entre atomes dans la direction $[1\bar{1}1]$ existait dès les très bas taux de couverture, ce qui pourrait conduire à l'apparition de "cellules" de $c(2 \times 2)$ (c'est à dire des regroupements d'atomes d'au moins une maille de $c(2 \times 2)$) bien avant $\theta = 0.37$.

Le phénomène important ici est que le pic $(-1/2, -1/2)$, comme nous l'avons mentionné en introduction de ce chapitre (et contrairement aux autres pics étudiés), est sensible à l'existence des deux sous-réseaux de la $c(2 \times 2)$: les domaines de $c(2 \times 2)$ de même taille mais construits sous des sous-réseaux différents annulent deux à deux leur amplitude diffractée. Ceci explique pourquoi $\theta = 0.37$ ne correspond probablement pas à la création de la première cellule de $c(2 \times 2)$, mais simplement à l'initiation d'un déséquilibre entre les surfaces couvertes par des domaines de $c(2 \times 2)$ construits respectivement sous le premier et sous le second sous-réseau.

Parois légères séparant les domaines

Ceci nous conduit à la question du mode de séparation des zones de $c(2 \times 2)$ entre elles. L'hypothèse la plus immédiate est celle de l'existence de parois légères, qui résultent naturellement du décalage d'un sous-réseau à l'autre entre deux domaines de $c(2 \times 2)$ consécutifs (voir figure 19.B.II). L'anisotropie marquée du substrat nous laisse par ailleurs envisager des parois localement rectilignes, soit parallèles soit perpendiculaires aux canaux du cuivre.

L'existence de telles parois légères semble la conséquence logique du remplissage de la couche sous deux sous-réseaux différents. Elle est suggérée par exemple par la relaxation des mailles des domaines de $c(2 \times 2)$ à $\theta = 0.37$ (écart à la position $c(2 \times 2)$ théorique), qui disparaît progressivement lorsque la taille des domaines et donc la périodicité des parois augmentent. Ce déplacement de la position des pics de structures est couramment observé lorsqu'une périodicité de parois se surajoute à la périodicité de la structure.

A $\theta = 0.37$, l'équilibre entre les surfaces de $c(2 \times 2)$ relevant des deux sous-réseaux peut donc être assuré par une distribution périodique de parois légères. D'autre part la taille moyenne des domaines de $c(2 \times 2)$ observés augmente progressivement à partir de ce taux de couverture, jusqu'à la complétion de la couche suivant cette structure à $\theta = 0.5$ (cf évolution de la largeur du pic $(-1/2, -1/2)$). Ceci implique en particulier que la densité de parois légères décroît régulièrement à partir de $\theta = 0.37$, qui correspond donc à leur densité maximale observée. Nous reviendrons un peu plus loin sur l'évolution de la couche de $\theta = 0.37$ à $\theta = 0.5$.

Une densité maximale de parois légères suppose des domaines de $c(2 \times 2)$ de taille minimale distribués sous les deux sous-réseaux. Dès que la couche adsorbée est remplie suivant cette configuration de "cellules" de $c(2 \times 2)$ séparées par des parois légères, les adatoms supplémentaires amorcent la disparition progressive de ces parois.

Pour interpréter cette valeur de taux de couverture pour laquelle le pic $(-1/2, -1/2)$ apparaît, l'idée émise est que le déséquilibre intervient dès que la périodicité des parois est rompue, c'est à dire dès que le remplissage maximum de la couche respectant la distribution de parois est atteint.

La figure 20.B.III montre différents modèles de parois légères séparant des cellules de $c(2 \times 2)$, avec ou sans croisement de parois (le caractère unidimensionnel du substrat permettant d'envisager un réseau de parois soit parallèle, soit perpendiculaire aux canaux). Le taux de couverture correspondant à ces situations s'avère dans les trois cas traités remarquablement proche du taux de couverture expérimental $\theta = 0.37$ ($\theta = 0.38$ pour des parois "diagonales croisées", $\theta = 0.36$ pour des parois "parallèles croisées", $\theta = 0.375$ pour des parois parallèles sans croisement : voir figure 20.B.III). Notons toutefois pour être précis que des cellules de $c(2 \times 2)$ encore plus réduites peuvent être envisagées (une cellule de deux motifs de $c(2 \times 2)$ est déjà un domaine diffractant de $c(2 \times 2)$), conduisant à des taux de couverture de l'ordre de $\theta = 0.35$ ou 0.36 .

Malgré son caractère schématique, cette description semble donc bien rendre compte de l'état de la couche à $\theta = 0.37$, à savoir des zones très restreintes de structure $c(2 \times 2)$

séparées par un réseau de parois légères dont la densité est maximale à ce taux de couverture.

Orientation préférentielle des parois

Nos résultats nous apportent par ailleurs quelques éléments concordant sur l'orientation des parois légères.

En particulier, nous avons vu lors de l'étude du pic (-1,0) qu'aucun réseau de parois ne coupe la direction $[1\bar{1}0]$ entre $\theta = 0.3$ et $\theta = 0.5$, car une périodicité de parois dans cette direction se serait traduite par un élargissement sensible du pic (-1,0) en position "in-phase", alors que sa largeur est remarquablement constante. Ce résultat important indique que le seul réseau de parois possible est donc parallèle aux canaux, sans croisement de parois (modèle n° 3 figure 20.B.III).

Notons que ce modèle de parois parallèles aux canaux peut être rapproché de celui utilisé par Stolzenberg et col. [29] pour le système Te/Mo(110) (avec dans ce cas des parois lourdes vu la dimension respective des éléments).

D'autres éléments sur la nature et l'orientation de ces parois sont donnés par l'étude des niveaux de diffraction mis en évidence. Nous allons donc maintenant examiner l'origine des phénomènes d'interférences observés, en relation avec les interprétations précédentes.

VL2. Origine des phénomènes d'interférence

L'étude des pics (0,0) et (-1,0) a montré l'existence de deux niveaux de diffraction sur la surface. La première question est donc de savoir à quoi correspond la hauteur h mesurée, et en particulier à quelle distance cristallographique elle peut être reliée sur la surface.

Trois niveaux de diffraction

En observant les positions géométriques des atomes de cuivre et de plomb, et leurs cotes les uns par rapport aux autres, on trouve que deux types de hauteur apparaissent sur la surface : d'abord la hauteur H d'une terrasse de plomb par rapport à la surface nue, ensuite la hauteur h sur la surface nue entre le fond des canaux et les crêtes avoisinantes (voir figures 4.B.III). Par un hasard géométrique, la première hauteur, $H = 2.54 \text{ \AA}$, s'avère être le double de la seconde : $h = 1.27 \text{ \AA}$. La troisième hauteur qu'on puisse envisager est la corrugation d'une terrasse de $c(2 \times 2)$, que nous pouvons éliminer puisque la modulation disparaît à $\theta = 0.5$.

La simulation des variations de l'intensité du pic spéculaire suivant Δk_z résultant donc de trois niveaux différents (niveau 0, niveau h et niveau h+H) est présentée sur la figure 5.B.III. L'intensité est représentée par le carré du module du facteur de phase :

$$I = \left| 1 + e^{i\Delta k_z \cdot h} + e^{i\Delta k_z \cdot (h+H)} \right|^2 = \left| 1 + e^{i\Delta k_z \cdot h} + e^{i\Delta k_z \cdot 3h} \right|^2$$

Remarquons que la relation fortuite entre les deux hauteurs $H = 2h$ se traduit par le fait que c'est h qui fixe la périodicité des maxima principaux.

Ce modèle simple semble donc bien traduire le phénomène observé, la hauteur théorique observable $h = 1.27 \text{ \AA}$ étant en bonne accord avec la hauteur déterminée expérimentalement, malgré l'imprécision relative de celle-ci ($h \sim 1, 2 \text{ \AA}$ à $1,6 \text{ \AA}$ sur le pic spéculaire, $h = 1.21 \text{ \AA}$ sur le pic (-1,0)).

Physiquement, ceci signifie que c'est donc la hauteur h, hauteur entre le fond et la crête des canaux de la surface de cuivre nu, qui apparaît à l'origine de ces interférences entre niveaux de diffraction. Les interférences entre les terrasses de plomb et la surface de cuivre (en niveaux moyens) sont probables, mais leur contribution est occultée, pour de simples raisons géométriques, par la contribution précédente.

Modification du potentiel de corrugation du cuivre par le plomb...

Une conséquence et non la moindre de ces résultats est que la présence du plomb semble modifier le potentiel de corrugation du substrat. En effet, l'intensité du pic spéculaire réfléchi par la surface nue en fonction de l'angle d'incidence (dans la direction $[1\bar{1}0]$) ne présente, pour sa part, aucune oscillation, c'est-à-dire que la hauteur h géométrique n'est pas visible sur cette surface nue par la diffraction d'hélium. Ce fait est également démontré par l'inexistence de pics (n,0) dans le spectre de diffraction de la surface nue.

En d'autres termes, le potentiel de corrugation de la surface nue, vu par l'hélium, "lisse" le relief géométrique de cette surface. Dans le cas présent, ceci suppose que sous l'effet du plomb la corrugation naturelle de la surface de cuivre soit accentuée dans la direction des canaux, suffisamment pour que les niveaux du fond des canaux et des sommets des canaux deviennent en eux-mêmes des niveaux diffractants.

L'origine de ce phénomène est sans doute à rechercher en relation avec l'apparition des zones de $c(2 \times 2)$. Ces interférences sont en effet observées à partir de $\theta = 0.35$ (augmentation sensible de la largeur du pic (-1,0) en position "out-of-phase"), ce qui correspond assez précisément à la formation de ces zones séparées par des parois légères. La corrugation supplémentaire dans la direction des canaux semble donc directement liée à l'apparition de terrasses de $c(2 \times 2)$.

Remarquons d'autre part que cet effet est lié aux terrasses de $c(2 \times 2)$ et non aux atomes isolés, car la modulation selon Δk_z n'apparaît pas à plus faible taux de couverture que $\theta = 0.35$, et disparaît dès que la structure $c(2 \times 2)$ atteint sa complétion à $\theta = 0.5$.

L'hypothèse logique qui en résulte est donc celle d'une augmentation locale de la corrugation du substrat au voisinage des bords de marches. Cette hypothèse trouve écho à travers l'observation d'un phénomène analogue, rapporté dans la littérature par B.J.HINCH qui décrit une sur-corrugation symétrique de part et d'autre des bords de marches de Pt(111) [10].

Dans cet article, Hinch s'attache à interpréter les résultats restés inexplicables de Lahee et col. [48] concernant l'étude d'une surface de platine (111), qui présentait une densité de marches importante. Ces résultats ont été obtenus par diffraction d'atomes d'hélium par la surface, en mesurant la diffusion diffuse engendrée par les défauts de surface. Hinch a montré qu'avec une approximation "eikonal" et un modèle de mur dur, ces résultats incompris peuvent être reproduits à l'aide de la simple hypothèse d'une corrugation au voisinage des marches. Cette corrugation, qui a la périodicité du paramètre de maille, se surajoute à la corrugation naturelle de la surface (elle-même assez faible puisqu'il s'agit d'une face (111)) et décroît rapidement en s'éloignant de la marche. En bord de marche, Hinch évalue l'amplitude de cette corrugation supplémentaire à six fois au moins celle d'une surface sans marche (figure 11.B.III).

Un tel phénomène apparaissant en bordure des domaines de $c(2 \times 2)$ aux alentours de $\theta = 0.4$ est à même d'engendrer la surcorrugation révélatrice des trois niveaux de diffraction dont nous supposons l'existence .

... ou effet du potentiel de corrugation du plomb

Cependant l'agencement même d'une paroi légère permet d'envisager la question de la corrugation additionnelle dans la direction $[1\bar{1}0]$ d'un point de vue différent, en évoquant un effet de la corrugation du plomb en bord de paroi, plutôt que de la corrugation du cuivre lui-même. En effet, si chaque atome de plomb en limite de paroi est à l'origine d'une extension de potentiel (telle que Hinch l'a décrit) dans la direction [001], le vis-à-vis des deux terrasses de plomb engendre un nouveau potentiel le long de la paroi légère, de période "a" et surcorrugué par rapport à la surface nue aussi bien pour les cols que pour les vallées du substrat (figure 12.B.III).

Absence d'oscillation sur le pic (-1,-1)

Contrairement aux pics (0,0) et (-1,0), le pic (-1,-1) ne présente pas d'oscillation révélatrice des deux niveaux de diffraction. Nous avons vu que nous pouvions sans doute

évoquer l'influence contradictoire des différents paramètres intervenant dans l'intensité de ce pic.

Cependant, malgré cette complexité non résolue de l'origine de l'intensité, l'absence apparente d'oscillation semble simplement confirmer la direction des parois parallèle aux canaux. En effet ces parois, et les deux niveaux de diffraction qu'elles engendrent, doivent être pratiquement invisibles si l'on analyse la surface sous d'autres azimuts que le leur, en l'occurrence parallèle aux canaux. Nous ne devrions donc pas nous attendre à observer d'oscillations sur d'autres pics que les (n,0) ou le pic spéculaire.

La courte étude du pic (-1,-1) dans ce domaine de taux de couverture ne nous a donc pas fourni d'éléments supplémentaires sur les niveaux de diffraction, mais s'avère néanmoins cohérente avec l'hypothèse de la direction préférentielle $[1\bar{1}0]$ pour les parois légères.

En conclusion, les deux niveaux de diffraction mis en évidence sont séparés d'une hauteur h expérimentale proche de la valeur 1.27 Å entre les vallées et les cols du substrat. L'apparition de ces deux niveaux correspond, dans la direction des canaux, à l'apparition des premières zones de $c(2 \times 2)$. Le potentiel de corrugation subit apparemment, lors des discontinuités de bord de terrasses de $c(2 \times 2)$, une perturbation locale permettant à l'hélium de "voir" la périodicité du substrat le long des canaux. D'autre part, l'ensemble de ces résultats suggère à nouveau que la couche aux alentours de $\theta = 0.4$ se présente comme une juxtaposition de domaines de $c(2 \times 2)$, séparés par des parois légères parallèles aux canaux.

VI.3. Evolution de la couche de $\theta = 0.37$ à $\theta = 0.5$

A partir de $\theta = 0.37$, le réseau de parois est progressivement détruit, et l'un des deux sous-réseaux prend globalement le pas sur l'autre. Ceci a pour conséquence de faire apparaître le pic (-1/2, -1/2), mais aussi très rapidement de diminuer sa largeur, laquelle évolue comme l'inverse de la taille des domaines diffractants. L'étude de l'évolution de cette largeur peut ainsi aider à caractériser cette évolution.

La largeur d'un pic de diffraction a une origine complexe (voir Partie A section "Etude de la largeur d'un pic de diffraction"). Cependant nous pouvons dissocier la contribution Δk_p liée à la taille des domaines diffractants d'un terme expérimental invariant Δk_{exp} regroupant les influences de l'angle d'incidence, de la non-monochromaticité et de la largeur de transfert de l'instrument.

Exprimée en unités $\Delta k_{//}$ (\AA^{-1}), la largeur totale du pic (-1/2,-1/2) suit alors la relation:

$$\Delta k_T = (\Delta k_p^2 + \Delta k_{exp}^2)^{1/2} \quad \text{avec} \quad \Delta k_{exp} = 0.10 \text{\AA}^{-1} \quad (\text{voir figure 16.B.III})$$

Nous avons vu qu'à $\theta = 0.37$, la couche peut être schématisée comme une alternance de "bandes" de $c(2 \times 2)$, larges d'au minimum deux atomes et plus ou moins allongées dans la direction $[1\bar{1}0]$. Leur répartition équilibrée selon les deux sous-réseaux de la structure $c(2 \times 2)$ (engendrée naturellement par l'existence d'un réseau périodique de parois légères), conduit à l'annulation de l'intensité diffractée par chaque domaine de $c(2 \times 2)$.

Nous avons interprété le taux de couverture de $\theta = 0.37$ comme correspondant à une complétion de la couche respectant cette alternance et la périodicité de parois qui en découle. A partir de ce taux de couverture, les adatoms provoquent donc la transformation partielle de certaines parois légères, et la formation consécutive de nouveaux domaines de $c(2 \times 2)$, dont on observe expérimentalement un déséquilibre dans la répartition sous les deux sous-réseaux (apparition du pic $(-1/2, -1/2)$).

La largeur expérimentale du pic $(-1/2, -1/2)$ nous apporte une information globale sur la taille des premiers domaines initiant ce déséquilibre. Le terme Δk_p peut en effet s'écrire :

$$\Delta k_p = \frac{\pi}{L_p} \left(\frac{1}{a^2} + \frac{1}{b^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{où } a = 2.55 \text{ \AA} \text{ et } b = 3.61 \text{ \AA}$$

où L_p est une grandeur caractéristique du domaine diffractant. On montre que dans le cas du pic $(-1/2, -1/2)$ et pour un domaine rectangulaire (N_x atomes dans la direction $[1\bar{1}0]$ et N_y atomes dans la direction $[001]$), L_p s'écrit simplement :

$$L_p = \sqrt{N_x^2 + N_y^2}$$

soit la distance diagonale en nombre de sites du domaine cohérent.

La première valeur expérimentale dont nous disposons, correspondant à $\theta = 0.38$ environ (premier point expérimental figure 16.B.III) est pour Δk_T :

$$\Delta k_T = 0.22 \text{ \AA}^{-1}$$

Ce qui conduit à une taille de domaine : $L_p \sim 7$, soit par exemple $N_x = 4$ et $N_y = 5$, c'est-à-dire localement la transformation partielle d'une paroi légère (réunissant deux bandes de $c(2 \times 2)$ soit 5 sites) sur environ 4 périodicités de plomb dans la direction $[1\bar{1}0]$.

Cet ordre de grandeur des premiers domaines diffractants de $c(2 \times 2)$ paraît en accord avec des transformations isolées engendrées par un ou plusieurs atomes localement en excès. L'augmentation du taux de couverture conduit à une augmentation de la taille de ces domaines et à l'élimination progressive des parois légères jusqu'à $\theta = 0.5$. Remarquons que dès $\theta = 0.45$, les domaines dépassent la largeur de transfert de l'instrument (de l'ordre de 200 Å) qui constitue la limite de détection de l'appareil. La largeur atteint alors sa valeur minimale, qu'elle conserve jusqu'à la complétion de la $c(2 \times 2)$ à $\theta = 0.5$.

Pour conclure, remarquons qu'à $\theta = 0.37$, et a fortiori entre $\theta = 0.37$ et $\theta = 0.5$, la direction $[1\bar{1}0]$ n'est en réalité qu'une direction préférentielle pour l'orientation des parois légères. En d'autres termes, il existe très probablement une certaine dispersion angulaire autour de cette direction, se traduisant par des lignes de séparation entre les sous-réseaux non pas rigoureusement rectilignes mais plutôt en escalier ou en créneaux. Ceci ne remet naturellement pas en cause les interprétations générales précédentes qui s'accordent qualitativement bien à nos résultats expérimentaux.

VI.4. Une structure sans parois à $\theta = 0.5$

En dernier point, on peut s'interroger sur la perfection de la $c(2 \times 2)$ formée à $\theta = 0.5$, surtout lorsqu'on considère la forte densité de parois à $\theta = 0.37$. En d'autres termes, quelle est la cinétique d'élimination de ces parois et quelle température de travail permet de s'en affranchir avec certitude à $\theta = 0.5$?

Une étude réalisée préliminairement [4, 26] a permis de répondre à cette interrogation (figure 21.B.III). Le plomb est déposé à basses températures (250K) jusqu'à $\theta = 0.5$, puis on fait varier pas à pas la température du substrat en le chauffant jusqu'à 433K, puis en le refroidissant jusqu'à 250K. L'intensité du pic $(-1/2, -1/2)$ propre encore une fois à la $c(2 \times 2)$ présente un net décrochement lors de la montée en température aux alentours de 310K. Après ce décrochement l'intensité suit réversiblement avec la température une nouvelle courbe sans décrochement.

Ceci est le signe d'une structure $c(2 \times 2)$ formée avec des défauts à 250K, et indique une température d'annihilation de ces défauts d'environ 310K. Notons que notre température d'étude de la $c(2 \times 2)$ est généralement de 393K, pour limiter les risques de pollution de la surface. La $c(2 \times 2)$ à cette température est donc bien une structure sans défaut, et en particulier sans paroi légère, ou du moins la périodicité des parois résiduelles excède alors la largeur de transfert de l'instrument.

VII- CONCLUSION

Les premiers domaines de $c(2 \times 2)$ ne sont visibles sur le pic $(-1/2, -1/2)$ qu'à partir de $\theta = 0.37$, même s'ils existent plus tôt, en raison des interférences destructives entre les deux sous-réseaux de la $c(2 \times 2)$. En fait, ces domaines apparaissent sur les deux sous-réseaux sans doute aux alentours de $\theta = 0.35$, $\theta = 0.37$ correspondant au taux de couverture pour lequel ils couvrent toute la surface en étant simplement séparés les uns des autres par un réseau de parois légères, orientées préférentiellement dans la direction des canaux.

A ce taux de couverture, les domaines de $c(2 \times 2)$ se présentent donc eux-mêmes globalement comme des bandes plus ou moins allongées dans la direction $[1\bar{1}0]$. $\theta = 0.37$

marque le début de l'élimination des parois légères par leur transformation partielle, et des changements locaux de sous-réseaux conduisant à l'existence de plus larges domaines.

De $\theta = 0.37$ à $\theta = 0.5$, les parois disparaissent donc progressivement au profit de zones de $c(2 \times 2)$ de plus en plus étendues. Cette région de taux de couverture est également marquée par des phénomènes de diffraction supplémentaires, le réseau de parois légères se comportant comme un nouveau niveau de diffraction révélant la corrugation du substrat dans la direction $[1\bar{1}0]$.

Vers $\theta = 0.45$, la taille des domaines dépasse la largeur de transfert de l'instrument, soit environ 200 Å. Enfin, à $\theta = 0.5$ et à température supérieure à 40°C, les parois légères ont disparu (dans les limites de détection de l'appareil) au sein de la structure $c(2 \times 2)$ qui a atteint sa complétion.

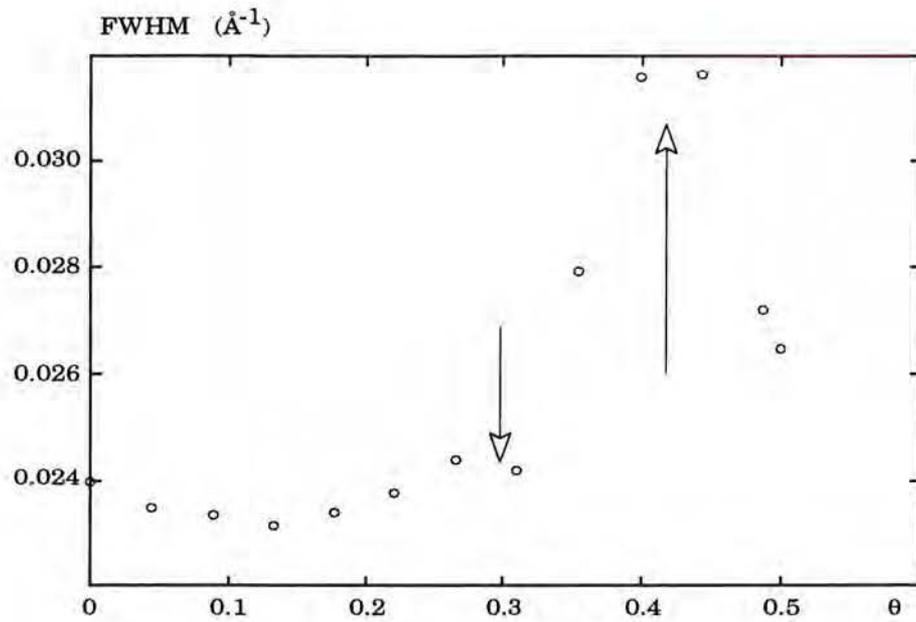


Figure 1.B.III : Largeur du spéculaire en fonction du taux de couverture.
 On observe un important maximum entre $\theta = 0.4$ et $\theta = 0.45$, alors que la largeur est relativement stable jusqu'à $\theta = 0.3$.

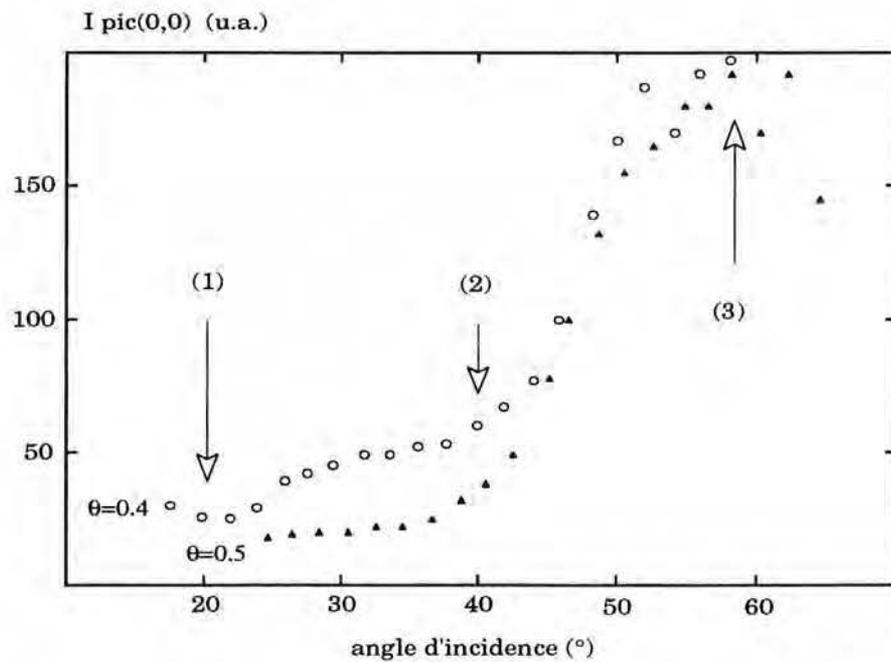


Figure 2.B.III : Intensité du spéculaire en fonction de l'angle d'incidence.
 On observe une oscillation entre 20° (1) et 40° (2) pour $\theta = 0.4$, qui disparaît à $\theta = 0.5$. Un troisième minimum est observé à 59° , mais l'intensité des deux courbes est marquée par l'entrée dans le spectre de diffraction du pic (1,0) à partir de 51° .

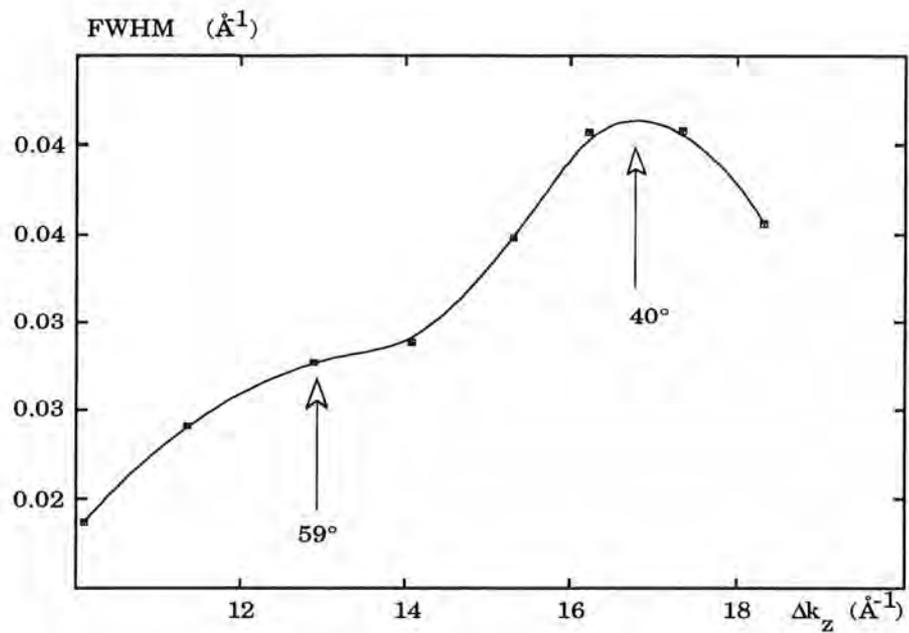


Figure 3.B.III : Largeur du pic spéculaire en fonction de Δk_z
 Cette largeur présente une oscillation dont les maxima sont vers 13\AA^{-1} et 17\AA^{-1} (soit 59° et 40° conformément aux minima de l'intensité). La largeur n'est pas affectée par l'apparition du pic (1,0).

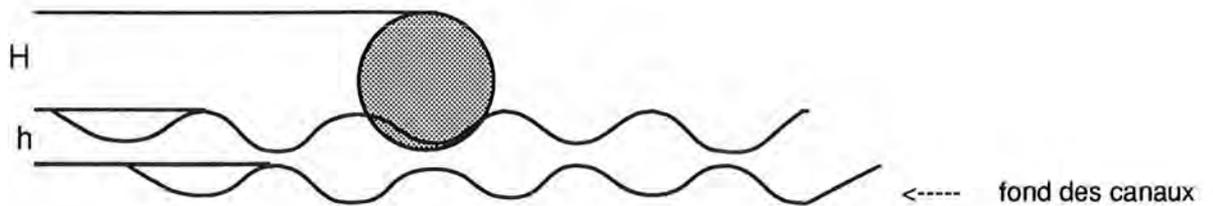
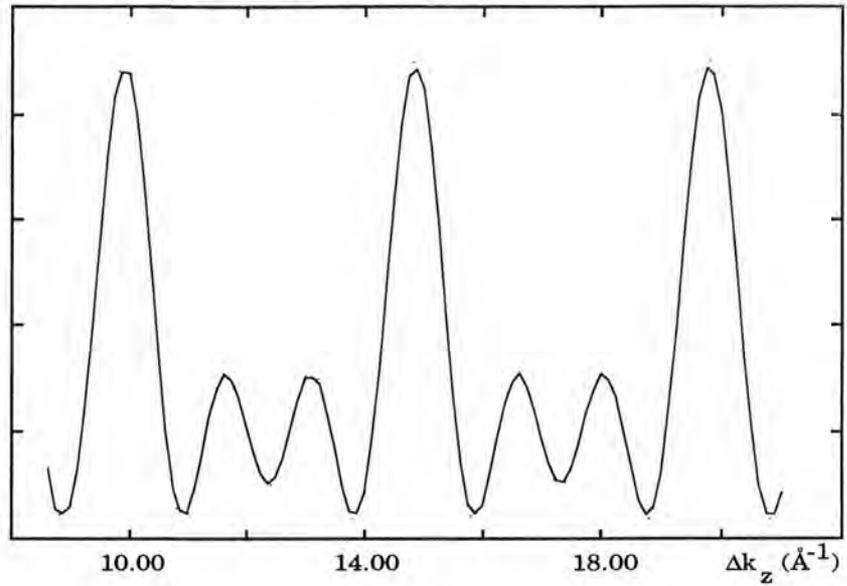


Figure 4.B.III : Les deux hauteurs géométriques apparaissant sur la surface.
 H : entre les terrasses de plomb et la surface nue
 h : sur la surface nue entre le fond et la crête des canaux.

Variations théoriques de l'intensité (u.a.)



Figures 5.B.III : Intensité théorique du spéculaire en fonction de Δk_z

en prenant $I = |1 + e^{i\Delta k_z \cdot h} + e^{i\Delta k_z \cdot 3h}|^2$

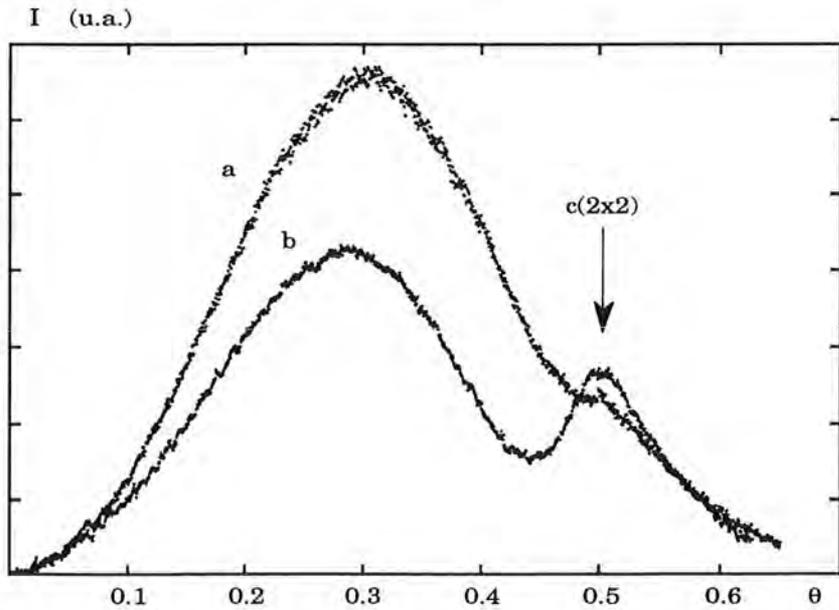


Figure 6.B.III : Intensité du pic (+1,0) en fonction du taux de couverture

à $T = 343 \text{ K}$ et :

a) $\theta_i = 49.1^\circ$

b) $\theta_i = 46^\circ$

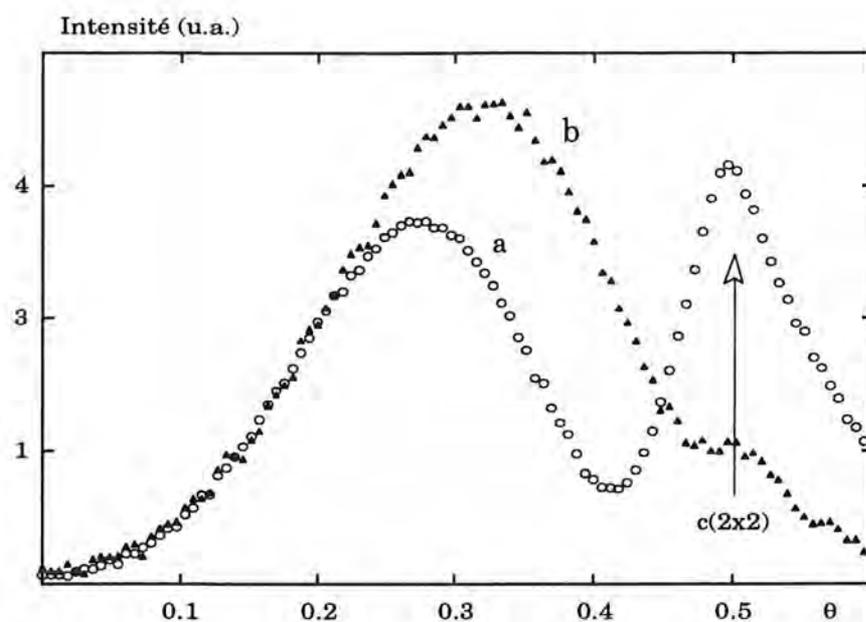


Figure 7.B.III : Intensité du pic (-1,0) ou (+1,0) en fonction du taux de couverture à $T = 343 \text{ K}$:
 a) pic (-1,0) à $\theta_i = 64.2^\circ$ (position "out-of-phase")
 b) pic (+1,0) à $\theta_i = 36.9^\circ$ (position "in-phase")

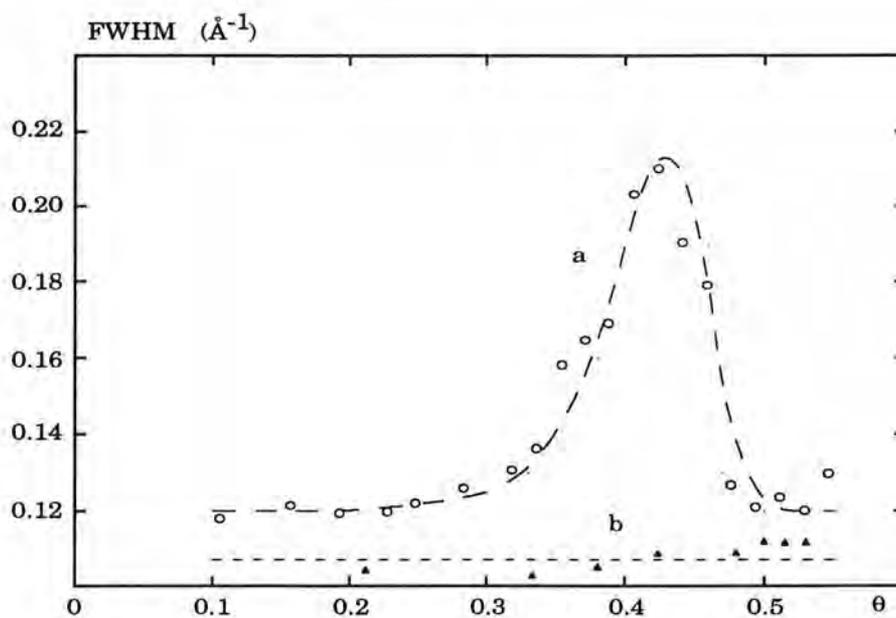


Figure 8.B.III : Largeur du pic (-1,0) ou (+1,0) en fonction du taux de couverture à $T = 343 \text{ K}$:
 a) pic (-1,0) à $\theta_i = 64.2^\circ$ (position "out-of-phase")
 b) pic (+1,0) à $\theta_i = 36.9^\circ$ (position "in-phase")
 L'absence de minimum marqué pour l'intensité entre $\theta = 0.4$ et $\theta = 0.5$ correspond à une absence de variation de largeur dans cette région.

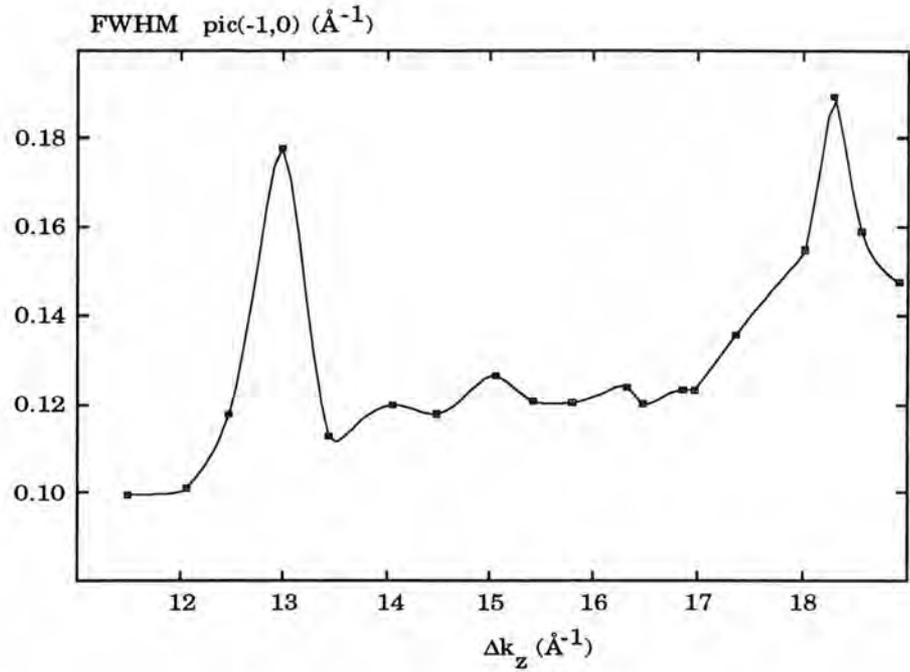


Figure 9.B.III : Largeur du pic(-1,0) à $\theta = 0.4$ en fonction de Δk_z .
La périodicité des maxima révèle une hauteur $h_{\text{exp}} = 1.21\text{\AA}$ entre deux niveaux de diffraction.

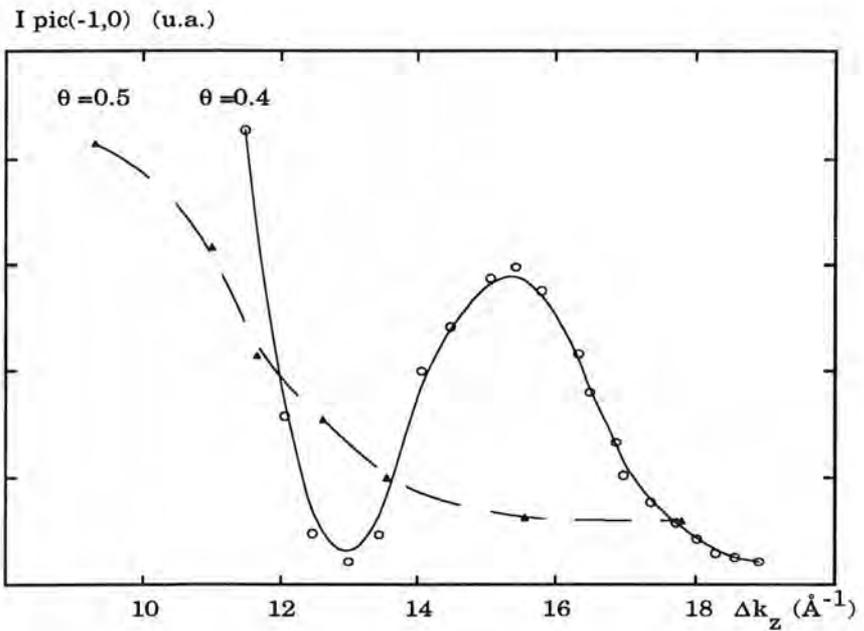


Figure 10.B.III : Intensité du pic(-1,0) en fonction de Δk_z , à $\theta = 0.4$ et 0.5 .
Les oscillations d'intensité et de largeur disparaissent à $\theta = 0.5$.

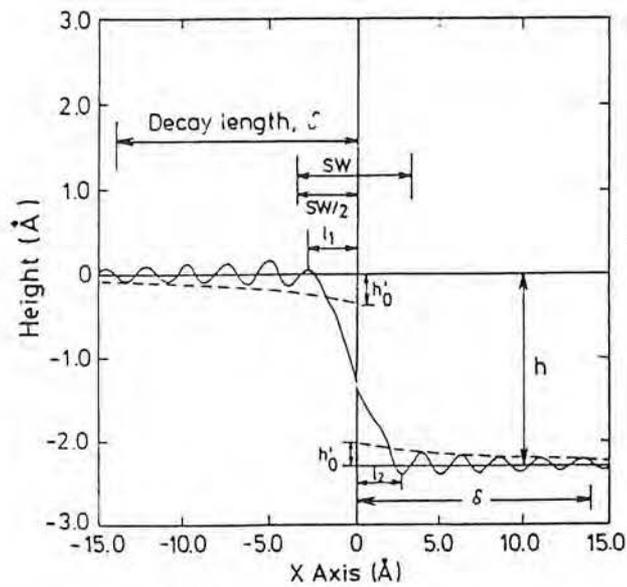


Figure 11.B.III Surcorrugation du potentiel hélium / surface en bordure de marches de platine (111) (d'après B. J. Hinch [10])
 h'_0 est l'amplitude de surcorrugation, δ le temps de réponse de l'amortissement et λ la périodicité des oscillations (2.4 Å).

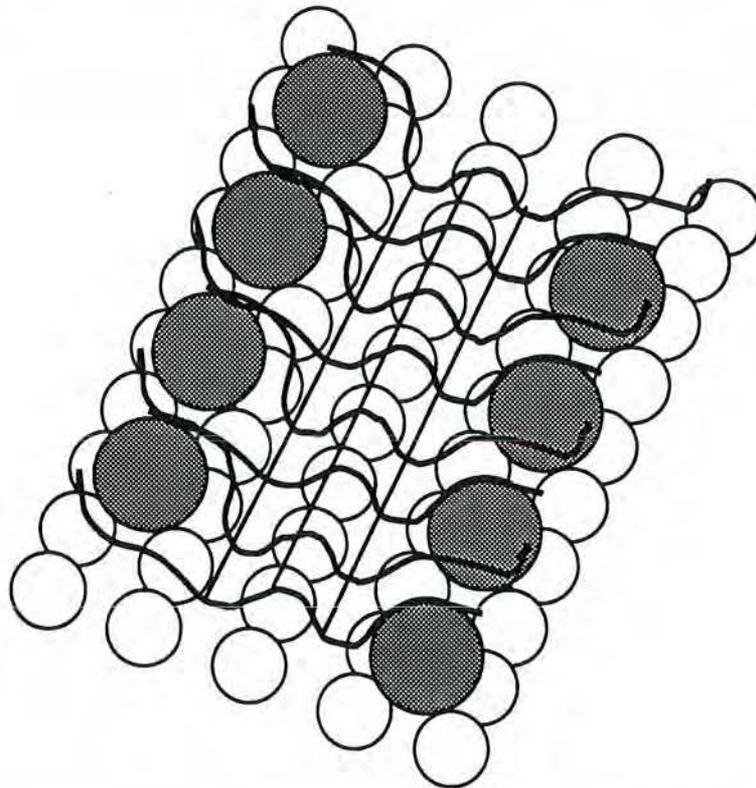


Figure 12.B.III : Surcorrugation hypothétique au sein d'une paroi légère, due à l'amortissement du potentiel de corrugation du plomb c(2x2).
 Les traits épais figurent les lignes de crête du potentiel.
 La présence des atomes de plomb sur des sous-réseaux différents de part et d'autre de la paroi légère amène une périodicité a des oscillations dans la direction des canaux, en phase pour les deux niveaux de diffraction : fond et sommet des canaux.

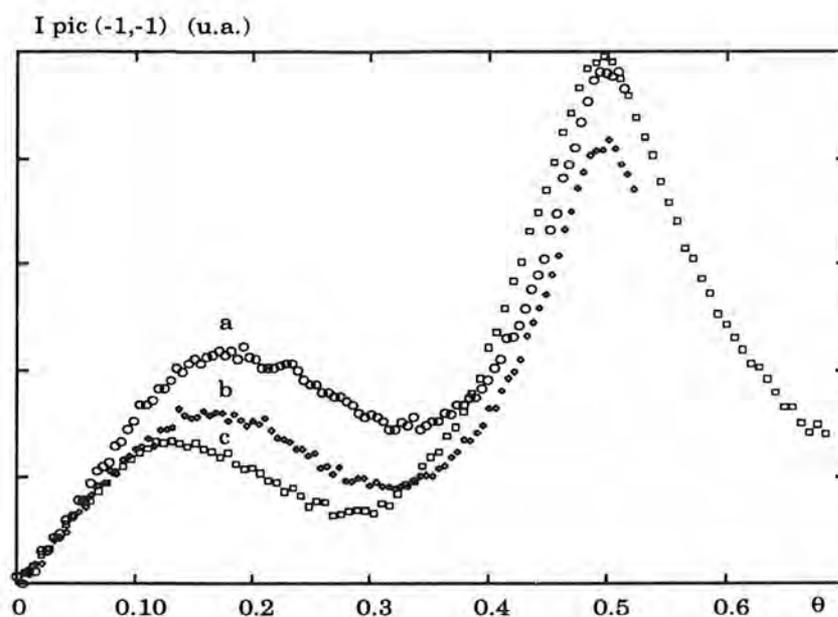


Figure 13.B.III : Intensité du pic (-1,-1) en fonction du taux de couverture à différents angles d'incidence :

- a) $\theta_i = 56.5^\circ$
- b) $\theta_i = 59^\circ$
- c) $\theta_i = 64^\circ$

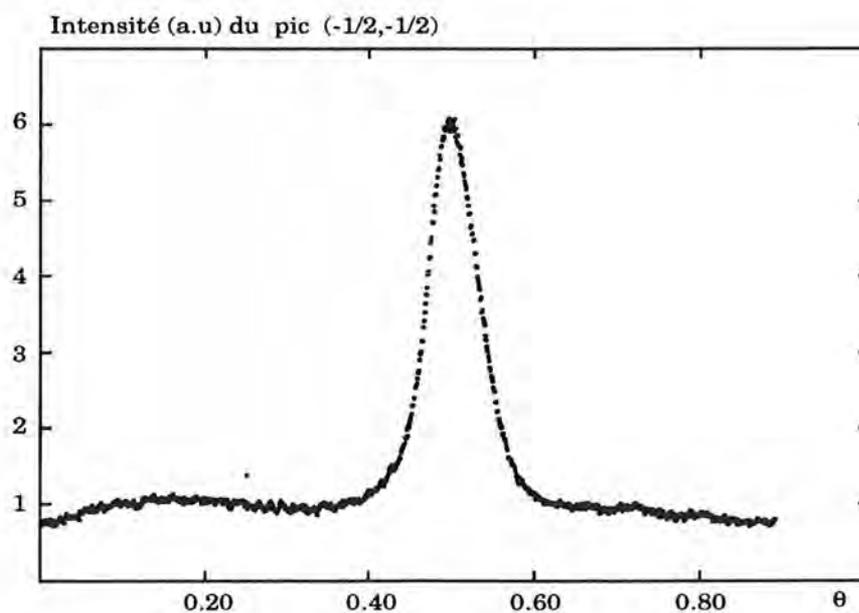


Figure 14.B.III : Intensité du pic(-1/2, -1/2) en fonction du taux de couverture.

Ce pic n'apparaît que pendant l'existence de la structure $c(2 \times 2)$. Le bruit de fond n'a pas été retiré sur cette figure.

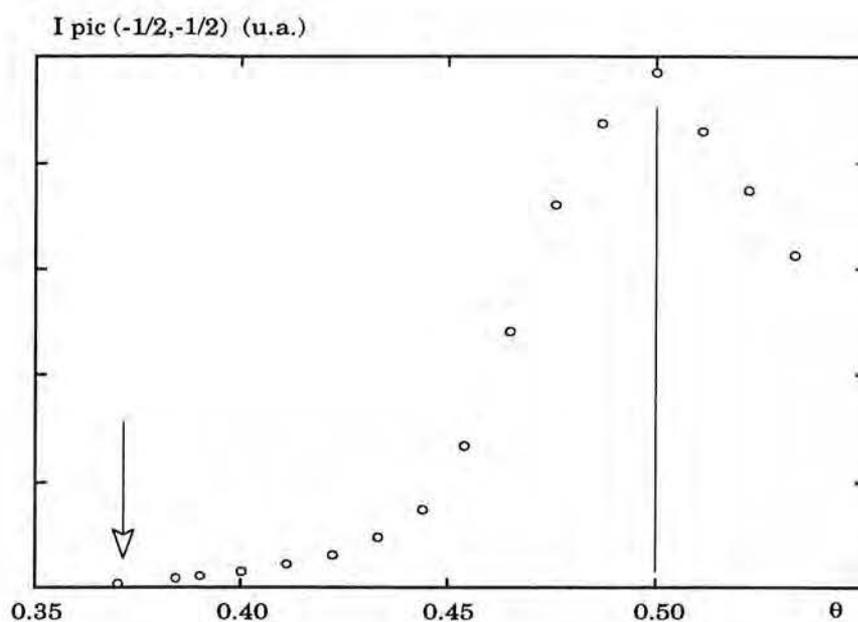


Figure 15.B.III : Intensité du pic (-1/2, -1/2) en fonction du taux de couverture : apparition du pic à $\theta = 0.37$.
 Le maximum d'intensité est marqué par la complétion de la structure $c(2 \times 2)$ à $\theta = 0.5$.

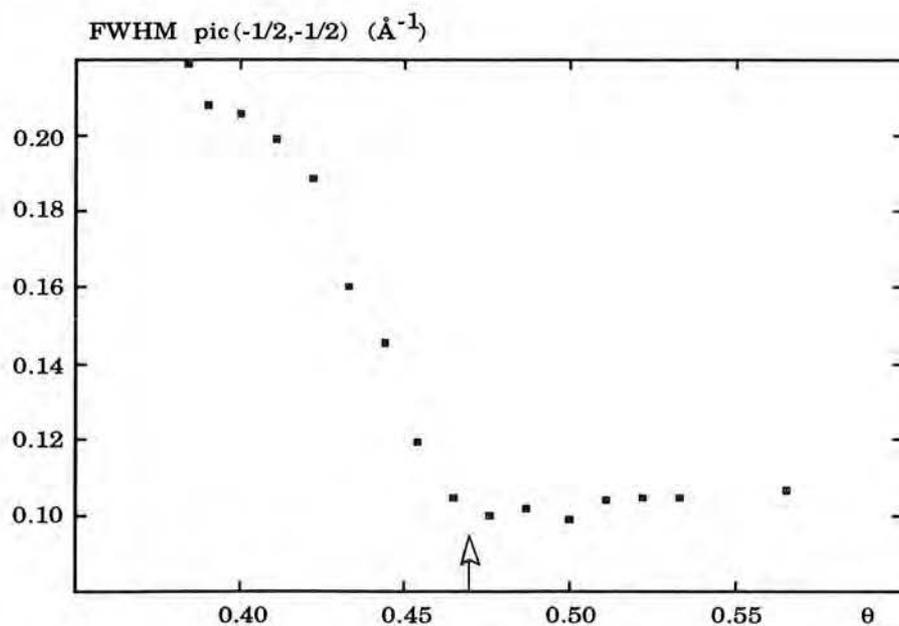


Figure 16.B.III : Largeur du pic (-1/2,-1/2) en fonction du taux de couverture.
 Cette largeur atteint une valeur minimale vers $\theta = 0.47$, ce qui correspond au dépassement par la taille des objets diffractants de la largeur de transfert de l'instrument.

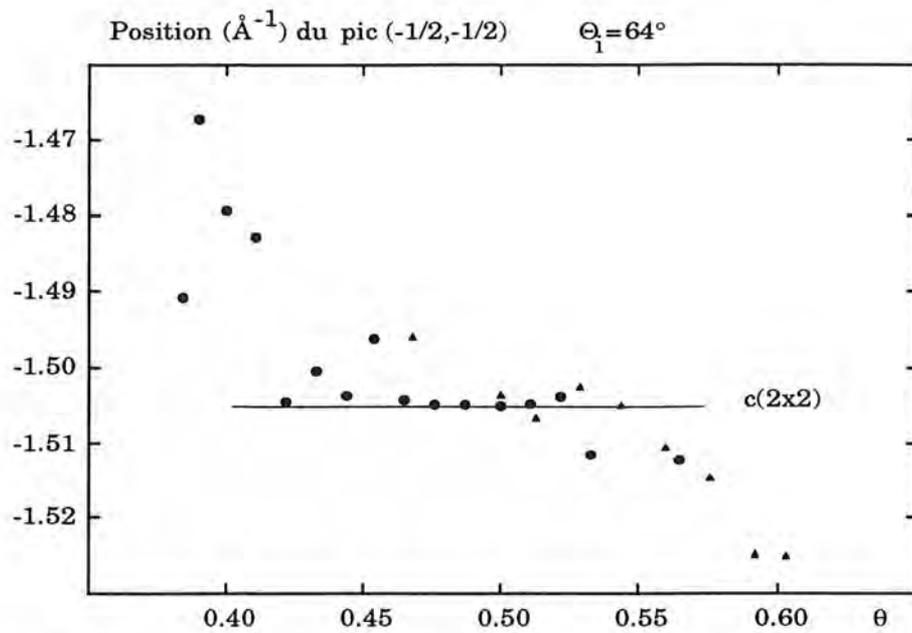


Figure 17.B.III : Position du pic (-1/2, -1/2) en fonction du taux de couverture

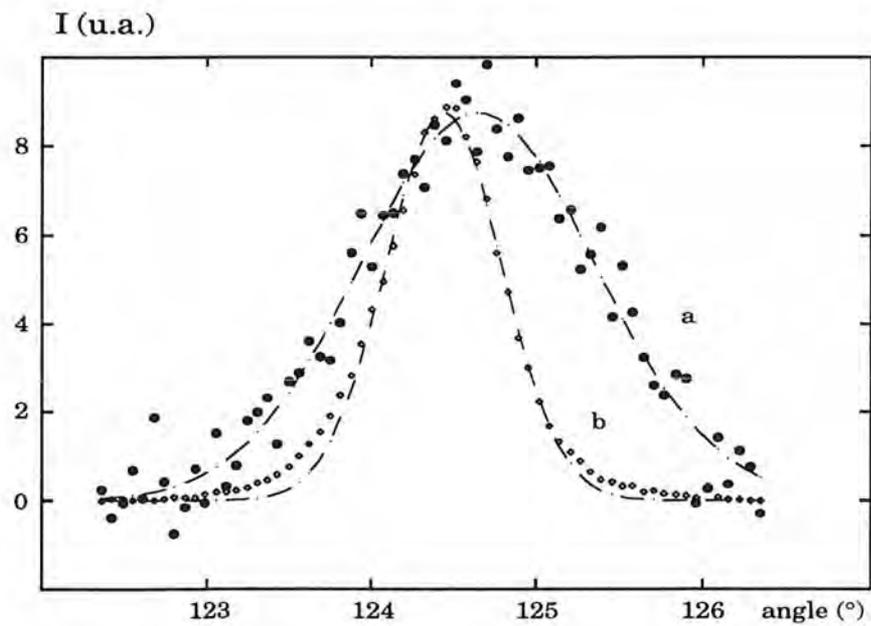


Figure 18.B.III : Comparaison des spectres du pic (-1/2, -1/2)
à $\theta = 0.39$ (a) et $\theta = 0.49$ (b).

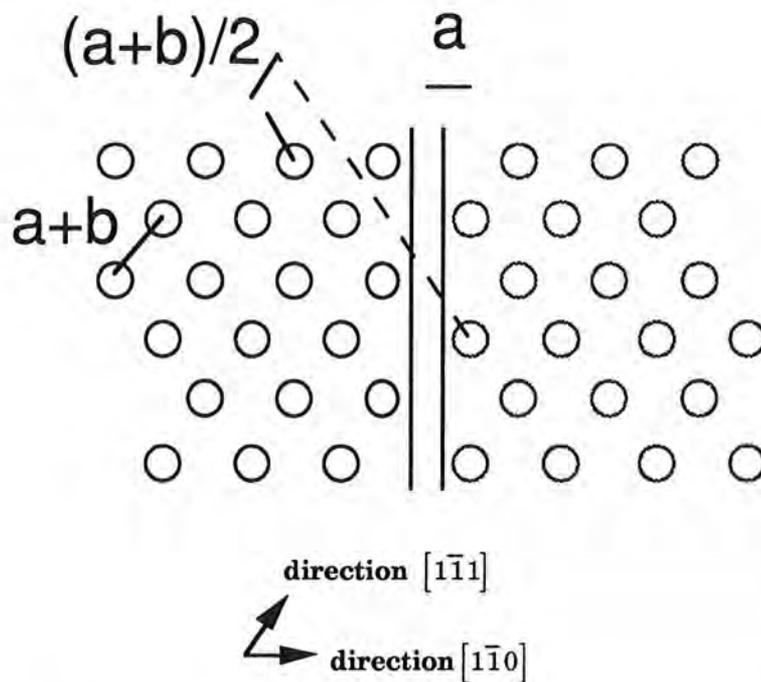


Figure 19.B.III : Structure $c(2 \times 2)$ construit sous deux sous-réseaux différents.
 Les grandeurs données sur la figure sont des grandeurs vectorielles.

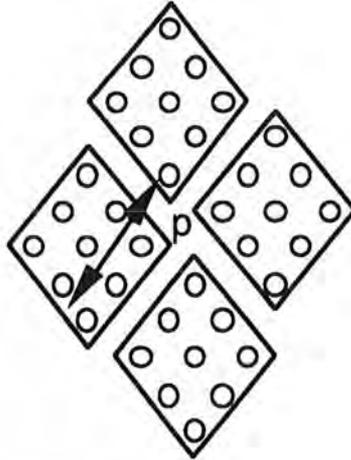
Dans la direction $[1\bar{1}]$, la différence de "chemin optique" est d'une demi-période de $c(2 \times 2)$, soit la distance a .

Dans la direction $[1\bar{1}]$, cette différence est d'également une demi-période, soit vectoriellement $(a+b)/2$.

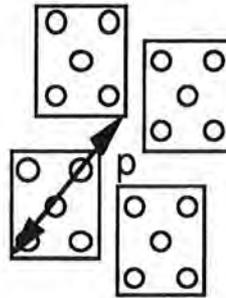
Le passage d'un sous-réseau à l'autre crée une paroi légère, c'est-à-dire une rangée de sites vide d'atomes de plomb.

Dans l'exemple de la figure, cette paroi légère est perpendiculaire aux canaux du cuivre (110) .

MODELE 1



MODELE 2



MODELE 3

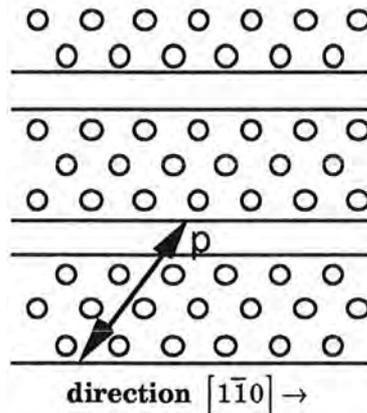


Figure 20.B.III : Différents modèles de parois légères. p : périodicité des parois selon $[1\bar{1}1]$

$$\text{Modèle 1 : } \theta = \frac{(p - \frac{1}{2})^2 + \frac{1}{4}(p - \frac{1}{2}) - \frac{1}{4}}{2(p^2 + \frac{1}{4})} \Rightarrow \theta = 0.38 \text{ pour } p = 3 + \frac{1}{2} \text{ (schéma)}$$

$$\text{Modèle 2 : } \theta = \frac{(p - 1)^2}{2(p^2 - p + \frac{1}{2})} \Rightarrow \theta = 0.36 \text{ pour } p = 4 \text{ (schéma)}$$

Modèle 3 : $p = n + 1$ si n est la largeur d'une bande, et

$$2\theta = \frac{n}{p} \text{ d'où } \theta = \frac{p - 1}{2p} = 0.375 \text{ pour } p = 4 \text{ (schéma)}$$

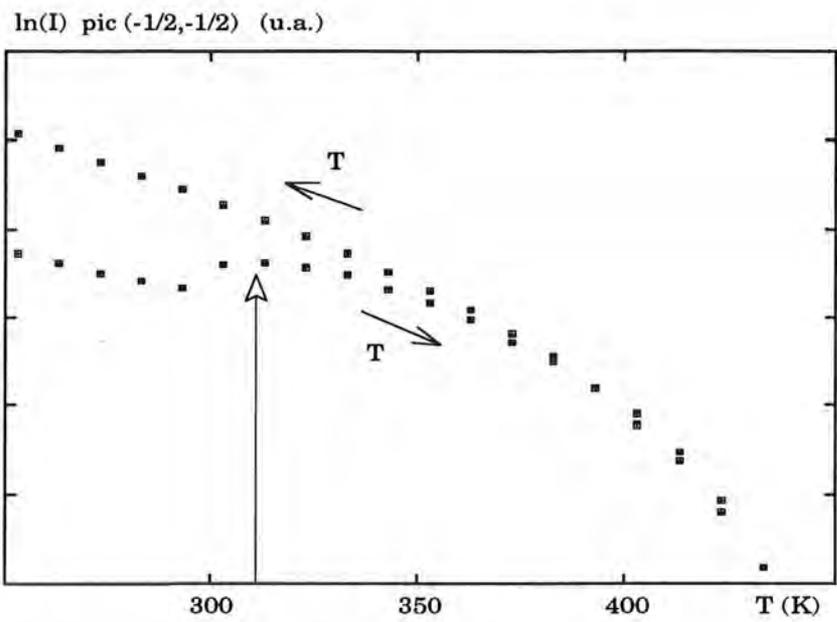


Figure 21.B.III : $\ln(I)$ du pic(-1/2, -1/2) en fonction de la température.
On observe une température d'annihilation des défauts d'environ 310 K.

CHAPITRE B. IV

FACTEUR DE DEBYE-WALLER EN FONCTION DE θ

I - EVOLUTION DU FACTEUR DE DEBYE-WALLER DE LA SURFACE NUE À LA C(2X2) POUR LE PIC (-1,0)

Comme nous l'avons vu dans la Partie A, le facteur de Debye-Waller intervient de manière complexe mais prépondérante dans l'analyse de l'intensité des pics de diffraction, dans la mesure toutefois où l'on extrapole ce modèle élaboré pour les rayons X au cas de l'hélium. Même si cette extrapolation est souvent faite (en introduisant en particulier l'effet Armand dans les équations), il faut noter cependant en avertissement de ce chapitre qu'elle présente en toute rigueur un caractère abusif, chaque atome de surface étant un centre diffuseur vis à vis des rayons X, alors que le potentiel hélium-surface est pour sa part un potentiel étendu au sein duquel les atomes de surface n'apparaissent pas en tant que tels.

Sous couvert de ces réserves, le facteur de Debye-Waller $W(T)$ est en première approximation une fonction linéaire de la température dans le domaine des vibrations harmoniques des atomes de surface. Son étude en fonction de la température, menée sur le pic spéculaire ou sur un pic de diffraction comme le (-1,0), est susceptible de nous renseigner au moins qualitativement sur les modes de vibrations des atomes de surface du cuivre et du plomb, ainsi que sur les forces de liaisons Cu-Cu, Pb-Pb ou Cu-Pb en fonction du taux de couverture.

Dans un premier temps, une telle étude a donc été réalisée sur le pic (-1,0). Elle a été suscitée par l'évolution pour le moins particulière de la pente des courbes $\ln(I/I_0)$ en fonction de T à différents taux de couverture. Toutes les expériences ont été réalisées sous les mêmes conditions d'incidence: $\theta_i = 64.5^\circ$. Les températures de départ sont généralement de 323K. Les courbes $\ln(I)$ du pic (-1,0) en fonction de la température obtenues à différents taux de couverture sont présentées aux figures 1.B.IV et 3.B.IV.

La pente des parties linéaires de ces courbes a été quant à elle reportée figure 2.B.IV en fonction du taux de couverture. Deux principaux type de décroissance de l'intensité avec la température sont ainsi mis en évidence : D'une part pour $0 \leq \theta < 0.37$, surface nue comprise, la pente est sensiblement constante de l'ordre de $0.5 \cdot 10^{-2}$ u.a./K. D'autre part pour $0.45 \leq \theta \leq 0.5$, les pentes sont également comparables, proches cette fois de $1.5 \cdot 10^{-2}$ u.a./K, même si les

domaines de linéarité sont plus restreints que pour la surface nue (voir figures 1.B.IV et 3.B.IV).

La première question induite par ces résultats consiste donc à se demander à quoi correspondent ces deux pentes que l'on notera P_1 et P_2 , la seconde question nous amenant à analyser la transition singulière entre ces pentes vers $\theta = 0.4$.

L1. Caractérisation des deux pentes principales

A très bas taux de couverture, la pente observée est donc analogue à celle de la surface nue. Cette pente exprime exactement (à un facteur 2 près) le facteur de Debye-Waller.

Nous avons montré (voir Partie A section "Analyse de l'intensité d'un pic de diffraction") que le facteur de Debye-Waller peut s'écrire pour la surface nue de cuivre et dans le cas du pic (-1,0) (moyennant l'approximation $\Delta k_{//} = \frac{2\pi}{a} \ll \Delta k_z$) :

$$\boxed{W(T) = \frac{1}{2} (\Delta k_z)^2 \cdot \langle u_z^2 \rangle_T} \quad (1)$$

avec $\boxed{\langle u_z^2 \rangle_T = \frac{3 \hbar^2 T}{M k_B T_{Dapp}^2}} \quad (2)$

et $\boxed{\Delta k_z = \left(|k|^2 \cos^2 \theta_i + \frac{2mD}{\hbar^2} \right)^{\frac{1}{2}} + \left(|k|^2 \cos^2 \theta_f + \frac{2mD}{\hbar^2} \right)^{\frac{1}{2}}}$

ce dernier terme étant ici entièrement déterminé ($\theta_i = 64.5^\circ$, $\theta_f = 42.7^\circ$, $D = 7 \text{meV}$ [30]).

Dans notre cas, on a donc expérimentalement la pente :

$$P_1 = 2 \cdot W(T) = (\Delta k_z)^2 \cdot \langle u_z^2 \rangle_T$$

De l'expression (2), issue du modèle de Debye haute température, on peut alors tirer un premier résultat : la température de Debye "apparente" de la surface nue ("apparente" d'après l'effet Armand [31]) :

$$T_{Dapp} = 316K$$

valeur qui est en accord avec la mesure de cette température sur le pic spéculaire [4, 30].

Ce résultat étant acquis, nous avons fait l'hypothèse que le plomb à très basse densité ($\theta < 0.37$) suit le comportement du cuivre, mais qu'à partir de l'apparition de la

première structure, la structure c(2x2), la surface devient a contrario équivalente pour le facteur de Debye-Waller à une surface de plomb.

A titre de vérification, on peut alors calculer un rapport théorique des pentes en prenant en première approximation les températures de Debye tridimensionnelles:

$$\frac{M_{\text{Cu}} T_{D_{\text{Cu}}}^2}{M_{\text{Pb}} T_{D_{\text{Pb}}}^2} = 3.77$$

(on a en effet : $T_{D_{\text{Cu}}} = 310\text{K}$ (en 3D) et $M_{\text{Cu}} = 63$

$T_{D_{\text{Pb}}} = 88\text{K}$ (en 3D) et $M_{\text{Pb}} = 207$)

Or, le rapport expérimental de ces pentes (voir figure) est de l'ordre de:

$$\frac{1.5 \cdot 10^{-2}}{0.5 \cdot 10^{-2}} = 3$$

ce qui semble remarquablement concordant compte tenu de l'approximation faite :

$$\frac{T_{D_{\text{Cu}}(3D)}}{T_{D_{\text{Pb}}(3D)}} \approx \frac{T_{D_{\text{Cu}}(2D)}}{T_{D_{\text{Pb}}(2D)}}$$

Notons qu'une autre approximation est faite implicitement lors de cette la comparaison : celle d'identifier le Δk_z sur la surface nue à celui sur la surface recouverte de Pb-c(2x2), ce qui revient à négliger l'évolution éventuelle de la profondeur du puits de potentiel D, mesurée pour le cuivre nue, avec le taux de couverture en plomb. Supposer cette profondeur constante, comme cela à été fait dans tous les calculs présentés ici, semble néanmoins une approximation acceptable pour notre approche essentiellement qualitative des phénomènes.

Ceci signifie en conclusion qu'à faibles taux de couverture le plomb adopte les modes de vibrations thermiques du substrat et montre un déplacement quadratique moyen analogue à celui-ci. Mais dès que la première structure ordonnée apparaît, le plomb retrouve un facteur de Debye-Waller qui lui est propre, et qui est sans doute proche de celui de la surface d'un monocristal de plomb. Nous vérifierons cette dernière assertion au prochain chapitre.

Notons pour finir que la relation :

$$\frac{P_2}{P_1} = \frac{M_{\text{Cu}} T_{D_{\text{Cuapp}}}^2}{M_{\text{Pb}} T_{D_{\text{Pbapp}}}^2}$$

conduit à une température de Debye apparente de la surface c(2x2) de :

$$T_{Dapp} = 100K$$

Cette valeur est en accord avec celle donnée par la littérature pour un autre système plomb sur cuivre : le système Pb/Cu(100) [30].

Cette interprétation purement qualitative permet d'expliquer le phénomène principal résidant dans les deux séries de pentes observées. Cependant la transition entre ces pentes exige pour sa compréhension un modèle un peu plus quantitatif.

I.2. Interprétation de la transition entre les deux modes du facteur de Debye-Waller

Le troisième type de courbes, entre $\theta = 0.37$ et $\theta = 0.45$, est en effet plus inattendu (figures 1.B.IV et 3.B.IV). Leur pente est pratiquement nulle, ce qui semble indiquer une température de Debye de surface tendant vers l'infini (!). On s'attendrait au contraire à une pente intermédiaire entre la pente du plomb non structuré et celle de la c(2x2), pour marquer la transition entre les deux régimes.

Cette curiosité peut néanmoins être expliquée par l'intermédiaire d'un modèle simple impliquant les deux niveaux de diffraction du plomb et du cuivre nu, séparés d'une hauteur h . Remarquons tout d'abord l'incidence utilisée pour les courbes obtenues : $\theta_i = 64.5^\circ$ ($\theta_f = 42.7^\circ$) ce qui met le pic (-1,0) en position "out-of-phase" par rapport à ces deux niveaux. En effet, on a alors:

$$\Delta k_z = |k| \cdot (\cos \theta_i + \cos \theta_f) = 12,81 \approx \frac{5\pi}{h} \quad \left(= \frac{(2n+1)\pi}{h} \right)$$

où $h = 1.27\text{\AA}$ est la hauteur entre les deux niveaux déterminée précédemment.

Envisageons donc les deux niveaux de diffraction ayant chacun une périodicité $a = 2.55\text{\AA}$ (imposée par le substrat) et différenciés de la hauteur h , niveaux dont nous avons montré l'existence au chapitre B.III. Nous avons vu qu'il existait en réalité trois niveaux sur la surface, mais le troisième niveau : $H = 2.54\text{\AA}$ est occulté théoriquement et expérimentalement par h .

Nous allons donc rechercher une expression de l'intensité diffractée par les deux niveaux de diffraction, en fonction de la température, du taux de couverture et des deux pentes expérimentales, et qui tienne compte par ailleurs de l'opposition de phase entre les deux niveaux.

L'amplitude totale diffractée par une telle surface s'écrit:

$$A = A_o \left(e^{i\Delta\vec{k} \cdot \vec{r}_1} + e^{i\Delta\vec{k} \cdot \vec{r}_2} \right)$$

Pour des atomes immobiles, en fond et en crête des canaux :

$$\begin{aligned}\vec{r}_1 &= \vec{r}_{1//} \quad \text{parallèle à la surface} \\ \vec{r}_2 &= \vec{r}_{2//} + \vec{h} \quad \text{avec } \vec{r}_{2//} - \vec{r}_{1//} = a \cdot \vec{i}\end{aligned}$$

La vibration des atomes suivant z s'écrit:

$$\begin{aligned}\vec{r}_1 &= \vec{r}_{1//} + \vec{u}_{z1} \\ \vec{r}_2 &= \vec{r}_{2//} + \vec{h} + \vec{u}_{z2} \quad \text{avec } \langle \vec{u}_{z1} \rangle = \langle \vec{u}_{z2} \rangle = 0\end{aligned}$$

L'amplitude totale aura donc l'expression:

$$A = A_0 e^{i\Delta k_{//} a} \cdot \left(e^{i\Delta k_z u_{z1}} + e^{i\Delta k_z (h + u_{z2})} \right)$$

$A_0 e^{i\Delta k_{//} a}$ est constant vis-à-vis de la température et sera noté A_1 . D'autre part comme on est en position out-of-phase, on a:

$$h \Delta k_z = (2n + 1)\pi$$

$$\text{donc } e^{i \Delta k_z h} = -1$$

D'où l'expression:

$$A = A_1 \left(e^{i\Delta k_z u_{z1}} - e^{i\Delta k_z u_{z2}} \right)$$

Suivant la procédure habituelle pour le facteur de Debye-Waller classique, on développe cette amplitude au deuxième ordre en u_{zi} et on en fait la moyenne thermique, ce qui nous donne en définitive :

$$\begin{aligned}A &= A_1 \left(e^{-1/2 \langle (\Delta k_z u_{z1})^2 \rangle_T} - e^{-1/2 \langle (\Delta k_z u_{z2})^2 \rangle_T} \right) \\ I &= |A|^2 = I_0 \left| e^{-1/2 \langle (\Delta k_z u_{z1})^2 \rangle_T} - e^{-1/2 \langle (\Delta k_z u_{z2})^2 \rangle_T} \right|^2\end{aligned}$$

On remplace dans cette équation les termes en $\langle (\Delta k_z u_{z1})^2 \rangle_T$ par les pentes P_1 et P_2 déterminées expérimentalement. L'intensité s'écrit alors comme la différence au carré de deux exponentielles correspondant aux zones diffractantes de surface nue et de surface recouverte de plomb :

$$I(T) = I_0 \cdot \left| e^{-\frac{P_1}{2} T} - e^{-\frac{P_2}{2} T} \right|^2$$

Enfin, on peut affiner cette expression en introduisant le taux de couverture, de manière à pondérer l'influence des deux types de surfaces diffractantes :

$$I(T) = I_0 \cdot \left| (1 - 2\theta) \cdot e^{-\frac{P_1 T}{2}} - 2\theta \cdot e^{-\frac{P_2 T}{2}} \right|^2$$

Vérifions maintenant cette formule sur les deux cas extrêmes : Si $\theta = 0$, alors :

$$\ln(I(T)/I_0) = - P_1 \cdot T$$

P_1 est bien la pente relative à la surface nue ou faiblement recouverte. Si par contre $\theta = 0.5$, alors :

$$\ln(I(T)/I_0) = - P_2 \cdot T : P_2 \text{ est la pente relative à la } c(2 \times 2).$$

Le comportement des courbes $\ln(I/I_0)$ en fonction de la température et pour différentes concentrations est représenté par ce modèle sur la figure 4.B.IV. On observe tout d'abord les pentes P_1 à $\theta = 0$ et P_2 à $\theta = 0.5$, invariantes de 100 K à 1000 K. Puis typiquement autour de $\theta = 0.4$ ou 0.45 , les deux pentes P_1 et P_2 sont présentes toutes les deux respectivement vers 1000 K et vers 100 K, la transition entre les deux s'effectuant à travers une annulation ponctuelle de l'intensité. Ce comportement très particulier appelle plusieurs commentaires.

La première remarque porte sur la présence de minima profonds à certaines températures. Ils proviennent de l'existence dans l'expression mathématique d'une température critique où l'intensité s'annule:

$$T_c = \frac{2}{P_2 - P_1} \ln\left(\frac{2\theta}{1 - 2\theta}\right)$$

ce qui se traduit sur $\ln(I)$ par des minima à $-\infty$. Expérimentalement, l'intensité du pic (-1,0) en fonction du taux de couverture ne s'annule jamais quelle que soit la température, mais passe simplement par un minimum. Des minima aussi brutaux sur $\ln(I)$ ne sont donc pas reproduit expérimentalement mais doivent néanmoins marquer le changement de pentes des deux régimes en compétition, comme c'est le cas dans ce modèle.

La seconde remarque porte sur la présence effective des deux pentes dans la fenêtre en température des expériences : le changement de concentration ne fait que translater la température critique et le changement de pente associé. Ceci explique que ce changement de pente ne soit observé expérimentalement qu'aux alentours de $\theta = 0.4$, les températures de travail (typiquement de 300K à 500K) correspondant à des températures critiques pour des taux de couverture compris entre typiquement $\theta = 0.37$ et 0.45 (voir figure 4.B.IV).

La troisième remarque concerne justement la quasi-annulation de la pente aux alentours de $\theta = 0.4$, observation qui nous a conduit à construire ce modèle. La région transitoire autour de la température critique correspond à un méplat de la courbe. C'est ce

méplat transitoire entre les deux pentes qui apparaît comme un régime de "pente nulle", si l'on débute les expériences vers 300K. Ainsi par exemple à $\theta = 0.413$, la région de pente nulle s'étend de 350K à 500K environ (figure 3.B.IV), à peu près centrée sur la température critique de l'ordre de 400K donnée grossièrement par le modèle.

Pour illustrer les remarques précédentes, nous pouvons observer que d'une manière générale, à chaque température correspond un taux de couverture où l'intensité du pic $I = F(\theta)$ passe par un minimum. Le taux de couverture est donc lié aux températures critiques par l'expression (tirée de celle de T_c) :

$$\theta_c = \frac{1}{2} \left[\frac{1}{1 - e^{-\gamma \left(\frac{P_1 - P_2}{2} \right)}} \right]$$

La figure 5.B.IV montre le bon accord de cette expression avec les quelques points expérimentaux issus des courbes $I = F(\theta)$ tracées à différentes températures, et correspondant à leur minima d'intensité. L'accord est d'autant plus satisfaisant que ce modèle est qualitatif et ne fait appel à aucun paramètre ajustable. En résumé, à chaque température critique issue des interférences destructives entre les deux niveaux diffractants correspond d'une part une plage de température centrée sur T_c où la pente de $\ln(I)$ en fonction de la température est quasiment nulle, et d'autre part un taux de couverture particulier pour lequel l'intensité du pic $(-1,0)$ passe par un minimum en fonction du taux de couverture.

En conclusion, ce modèle simple propose donc une interprétation qualitative du comportement inhabituel du facteur de Debye-Waller d'une surface faiblement recouverte. Notons que le bon accord de ce modèle avec les résultats expérimentaux renforce son hypothèse de base selon laquelle il existe une hauteur h sur le cuivre nu, entre deux niveaux corrugués et diffractants révélés par le plomb.

II - PIC SPÉCULAIRE À HAUTES TEMPÉRATURES

Nous avons étudié l'intensité du pic spéculaire en fonction de la température à différents taux de couverture en plomb:

$$\theta = 0, \theta = 0.06, \theta = 0.12, \theta = 0.18, \theta = 0.25, \theta = 0.41, \theta = 0.5.$$

Nous présentons sur la figure 6.B.IV plusieurs courbes caractéristiques. Ces courbes peuvent être regroupées selon deux types de pentes à l'origine, la pente la plus faible intéressant les bas taux de couverture jusqu'à $\theta = 0.25$. Notons que l'ensemble des courbes a été obtenu à un même angle d'incidence : $\theta_i = 64^\circ$.

II.1. Bas taux de couverture

Les courbes à $\theta = 0$, $\theta = 0.06$, $\theta = 0.12$, $\theta = 0.18$ et $\theta = 0.25$ présentent des pentes à l'origine relativement proches (voir figure 7.B.IV).

Comme pour le pic (-1,0), le fait que la courbe à $\theta = 0.25$ soit sensiblement parallèle à la courbe du cuivre nu signifie que les atomes de plomb encore non organisés suivent les modes de vibrations du substrat comme s'ils formaient eux-mêmes une surface de cuivre.

En négligeant la masse du plomb dans l'écriture du facteur de Debye-Waller, on obtient en première approximation une température de Debye de la surface sensiblement constante autour de 310 K (305 K à $\theta = 0.12$, 315 K à $\theta = 0.25$), proche de la température de 317K obtenue par l'étude du pic (-1,0).

Effet anharmonique

Un résultat d'un intérêt très différent est lié à l'écartement de la droite $W(T)$ de la courbe du logarithme de l'intensité pour le cuivre nu. Ce décrochement observé vers 550 K est interprété de façon contradictoire soit comme un effet anharmonique [34, 35], soit par la prolifération sur les terrasses d'atomes issus des bords de marches (comme effet éventuellement précurseur d'une transition rugueuse) [36].

Les résultats partiels présentés figure 7.B.IV ont semblé montrer que le décrochement est retardé, voire supprimé en présence d'une petite quantité de plomb sur la surface, ce qui aurait pu constituer un argument en faveur de la deuxième interprétation, en imaginant que les atomes de plomb viennent bloquer les bords de marches du substrat.

En réalité, l'étude plus complète menée pour les cinq taux de couverture jusqu'à plus haute température permet de réfuter l'idée d'un retard au décrochement, l'écart à la linéarité se produisant bien pour tous les taux de couverture considérés aux alentours de 550K (figures 8.B.IV et 9.B.IV). La présence de plomb n'affecte donc pas la température d'apparition de ce phénomène existant à plus haute température, qu'il s'agisse de l'anharmonicité ou de la prolifération de défauts.

En revanche, la présence de plomb est à l'origine d'une stabilisation de la surface, l'écart à la linéarité diminuant progressivement avec le dépôt croissant de plomb (figure 10.B.IV).

Cependant, ce résultat ne peut pas non plus être interprété de façon définitive, car on peut évoquer aussi bien un blocage progressif des bords de marches par les adatoms de

plomb, qu'une diminution de l'anharmonicité due à la modification du potentiel Cu-Cu en présence de plomb.

Ces résultats intéressants (indépendance de la température d'apparition du phénomène vis-à-vis de la présence de plomb mais stabilisation croissante de la surface avec le recouvrement en adsorbat) ne constituent donc que des éléments supplémentaires dans le débat portant sur l'interprétation de cet écart à la linéarité, sans permettre dans l'état actuel des connaissances de trancher en faveur de l'une ou l'autre des hypothèses avancées.

II.2. Facteur de Debye-Waller lors de la formation de la $c(2 \times 2)$

Comme lors de l'étude des bas taux de couverture, l'intensité du pic spéculaire en fonction de la température a été étudié pour deux taux de couverture caractéristiques $\theta = 0.41$ et $\theta = 0.5$. Ces deux courbes sont présentées sur la figure 6.B.IV en compagnie des trois précédemment commentées.

En remarque préliminaire, il faut noter que contrairement aux courbes du pic $(-1,0)$, les courbes du pic spéculaire ont été obtenues (de façon fortuite) dans des conditions "in-phase" par rapport aux différents niveaux de diffractions.

En effet, pour le pic spéculaire :

$$\Delta k_z = 2 \cdot |k| \cdot \cos \theta_i \quad \text{avec ici } \theta_i = 64^\circ$$

$$\text{ce qui donne: } \Delta k_z \cdot h = 9.65 \cdot 1.27 = 3.9 \pi \approx 2n \pi$$

Ceci se traduit dans le cas présent par l'absence d'interférences dues aux deux niveaux de diffraction à $\theta = 0.4$, et en l'occurrence par des pentes à l'origine sensiblement parallèles à $\theta = 0.41$ et 0.5 .

A ces densités plus élevées il n'est naturellement plus légitime d'utiliser la masse du cuivre comme masse caractéristique dans l'expression du facteur de Debye-Waller. En effet, si des objets non corrélés type gaz de réseau peuvent suivre la loi d'agitation thermique de la surface nue sans trop l'affecter, il n'en est plus de même lorsque les atomes adsorbés commencent à s'organiser et à se restructurer. Adopter au contraire la masse du plomb comme masse caractéristique dans cette expression semble alors une meilleure approximation.

Sous cette hypothèse simplificatrice, déjà faite lors de l'étude du pic $(-1,0)$, et qui revient à considérer la surface comme celle d'un cristal de plomb, on obtient pour la structure $c(2 \times 2)$ complète ($\theta = 0.5$) une température de Debye apparente de 110 K (la même

démarche sur le pic (-1,0) nous avait conduit à la valeur 100K, ce qui justifie en retour l'approximation faite pour le pic (-1,0) : $W(T) \propto \langle (\Delta k_z u_z)^2 \rangle_T$.

Une transition ordre-désordre

La différence essentielle entre les deux courbes à $\theta = 0.5$ et $\theta = 0.41$ est donc la transition qui se produit vers 400 K pour la première et qui n'apparaît pas pour la seconde (au moins jusqu'à 600 K). A $\theta = 0.5$, nous savons que la transition observée est l'effet d'une transition ordre - désordre de la structure $c(2 \times 2)$ que nous allons étudier au chapitre B.V.

La question est donc de savoir pourquoi la phase à $\theta = 0.41$ qui présente la même pente de Debye-Waller que la structure à $\theta = 0.5$ (et donc certains caractères structuraux), ne subit pas cette transition ordre - désordre. En fait, le taux de couverture $\theta = 0.41$ correspond à une forte densité de domaines de $c(2 \times 2)$ distribués sur les deux sous-réseaux. C'est cette distribution qui fait que cette phase est analogue en quelque sorte à une phase désordonnée de $c(2 \times 2)$, une phase désordonnée existant dès les basses températures ce qui explique l'absence de transition ordre - désordre.

Le fait que les deux pentes de départ soit sensiblement les mêmes indique que les plages de $c(2 \times 2)$ à $\theta = 0.4$, même non corrélées entre elles, jouent néanmoins le rôle d'une phase structurée comme la $c(2 \times 2)$ complète en ce qui concerne les vibrations thermiques de surface. Ainsi, on retrouve la singularité de cette phase à $\theta = 0.4$, qui présente pour l'étude du facteur de Debye-Waller le paradoxe d'apparaître comme une phase désordonnée tout en montrant certaines caractéristiques de la phase ordonnée à $\theta = 0.5$.

II.3. Conclusion

L'étude du facteur de Debye-Waller nous a permis de mettre en évidence quelques propriétés du système Pb/Cu(110) vis-à-vis de la température. A bas taux de couverture, tout d'abord, typiquement tant que les atomes de plomb sont agencés en gaz de réseau, ceux-ci adoptent les modes de vibrations thermiques du substrat de cuivre. La pente des courbes caractéristiques du Debye-Waller est comparable à celle du cuivre nu jusqu'à environ $\theta = 0.37$.

Cependant, dès que le plomb commence à se structurer sur la surface (à partir de $\theta = 0.37$), les pentes changent radicalement pour approcher celle du plomb massif. La température de Debye de surface du plomb mesurée pour la $c(2 \times 2)$ à sa complétion est de 100K à 110K (en négligeant alors les vibrations du substrat de cuivre). La température de Debye apparente de surface du cuivre, surface nue ou faiblement recouverte de plomb, est pour sa part de l'ordre de 310 K.

La couche existant vers $\theta = 0.4$ est équivalente structurellement à une structure $c(2 \times 2)$ désordonnée, ce qu'atteste l'absence de transition ordre - désordre pour cette structure. D'autre part, cette structure désordonnée est équivalente vis-à-vis du facteur de Debye-Waller à la structure $c(2 \times 2)$ ordonnée, la surstructure imposant dans les deux cas des modes d'agitation thermique sensiblement voisins, en ignorant les vibrations du substrat.

A haute température, nous avons observé une réduction de l'écart à la linéarité du facteur de Debye-Waller, et donc une stabilisation croissante de la surface avec le recouvrement en plomb. Nous avons également constaté l'indépendance de la température d'apparition de cet écart vis-à-vis de la présence de plomb, ce qui laisse ouvert le débat sur son origine : anharmonicité ou prolifération de défauts.

Enfin, un comportement inhabituel de ce facteur (pente nulle), résultant d'une opposition de phase entre les deux niveaux de diffraction déjà décrits, a été résolu à l'aide d'un modèle simple renforçant ainsi les hypothèses émises au chapitre B.III sur ces deux niveaux et la hauteur h les séparant.

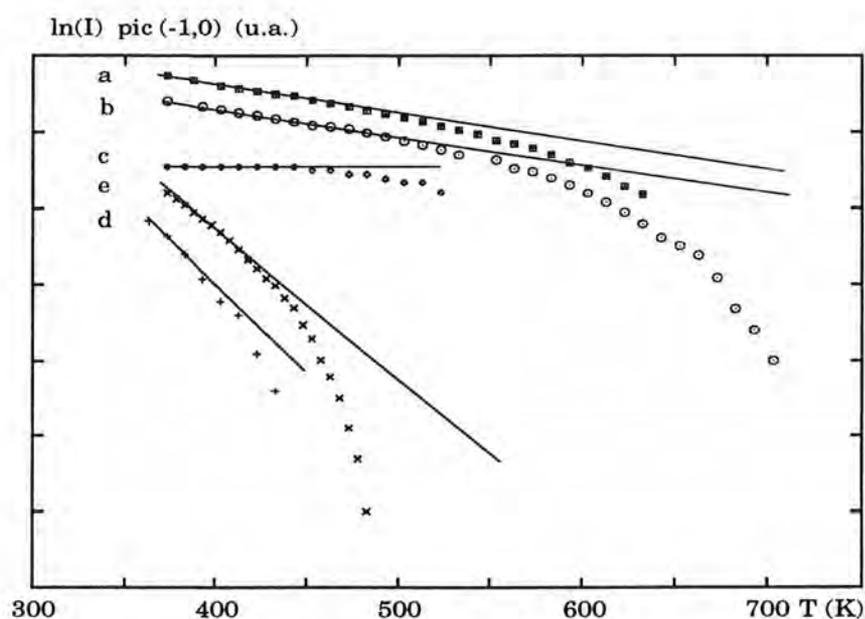


Figure 1.B.IV : $\ln(I)$ du pic (-1,0) en fonction de la température, à différents taux de couverture :
 (a) $\theta = 0.12$, (b) $\theta = 0.37$, (c) $\theta = 0.4$, (d) $\theta = 0.45$, (e) $\theta = 0.5$.
 Les intensités de départ dépendent des conditions expérimentales.

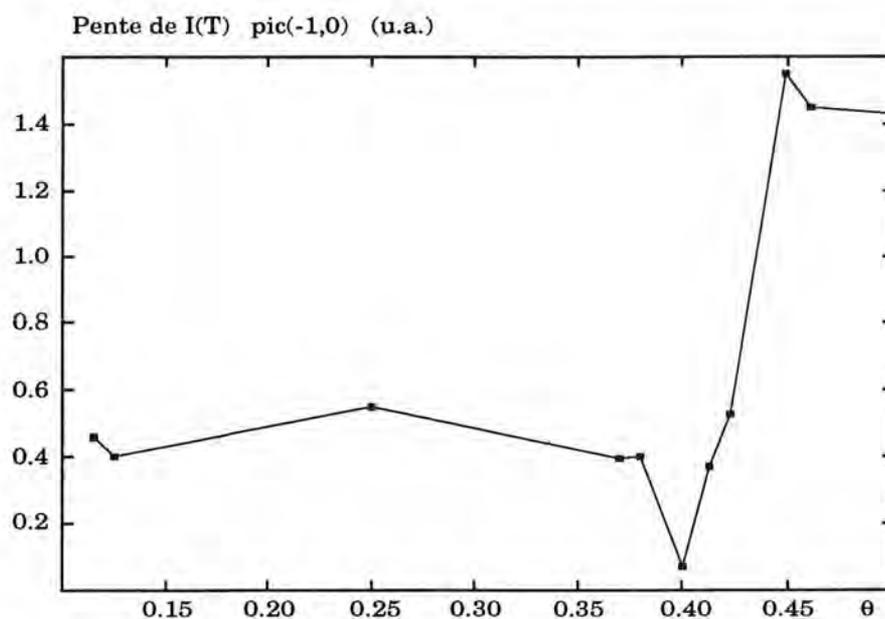


Figure 2.B.IV : Pente à l'origine des courbes $\ln(I) = f(T)$ du pic (-1,0) en fonction du taux de couverture.
 Le point singulier à $\theta = 0.4$ marque la transition entre deux valeurs sensiblement constantes.

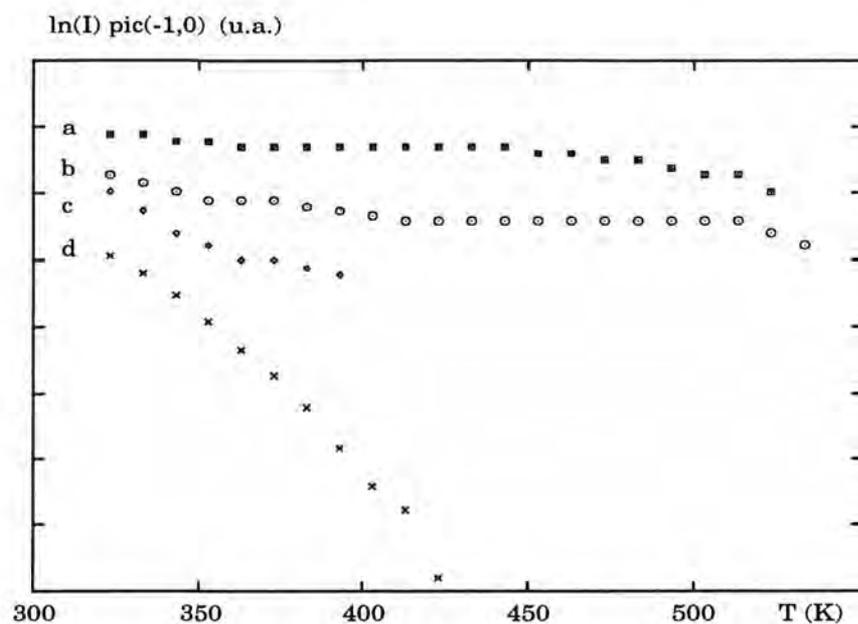


Figure 3.B.IV : $\ln(I)$ du pic (-1,0) en fonction de la température, à différents taux de couverture : transition du régime de décroissance entre $\theta = 0.4$ et $\theta = 0.5$.
 (a) $\theta = 0.4$, (b) $\theta = 0.413$, (c) $\theta = 0.423$, (d) $\theta = 0.449$

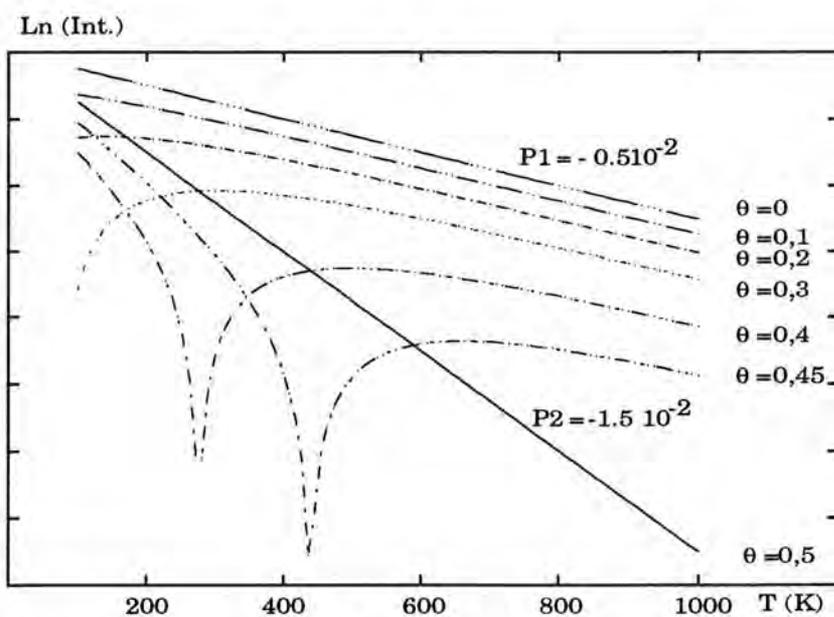


Figure 4.B.IV : Evolution théorique de $\ln(I)$ du pic (-1,0) en fonction de la température
 Bien que les points singuliers où l'intensité s'annule n'apparaissent pas physiquement, ce modèle donne les deux pentes principales observées (pentes à $T = 0\text{K}$ et à $T = 1000\text{K}$) et explique la transition de l'une à l'autre.

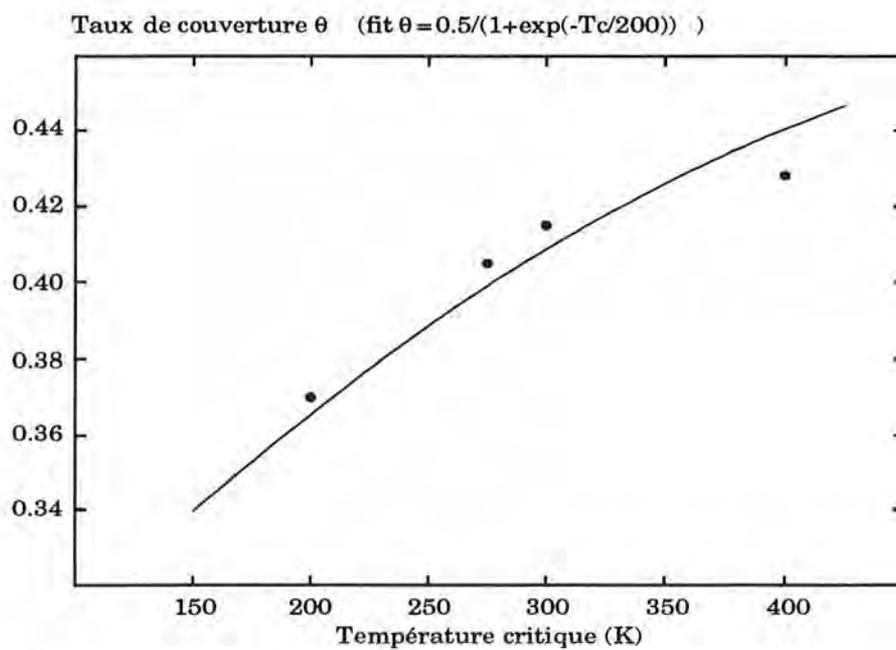


Figure 5.B.IV : Relation entre les taux de couverture et les températures critiques associées.

Expérimentalement, chaque taux de couverture pour lequel l'intensité du pic est minimale correspond à une température critique donnée par le modèle.

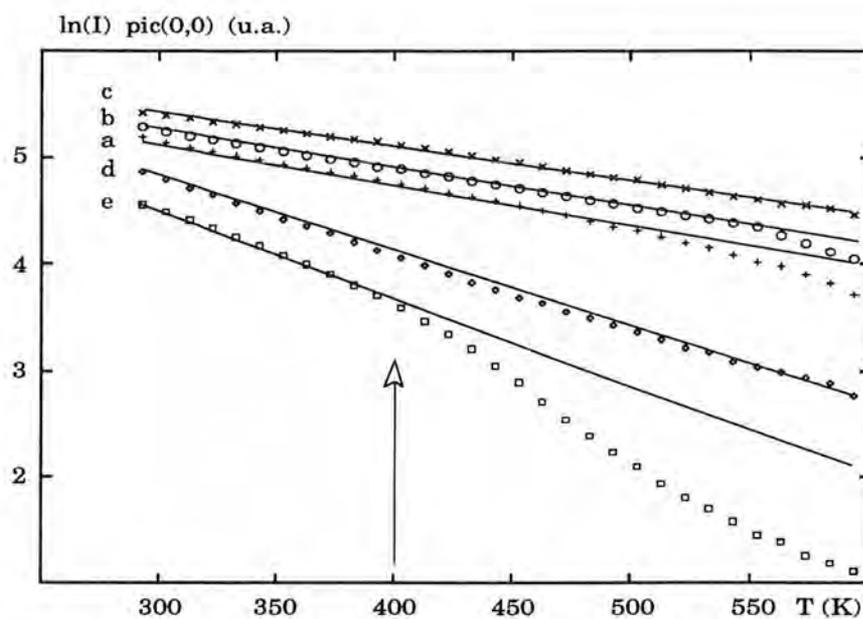


Figure 6.B.IV : $\ln(I)$ du spéculaire en fonction de la température, à différents taux de couverture :

$\theta = 0$ (a), $\theta = 0.12$ (b), $\theta = 0.25$ (c), $\theta = 0.41$ (d), $\theta = 0.5$ (e).

Notons le décrochement vers 400K de la courbe de la $c(2 \times 2)$ complète.

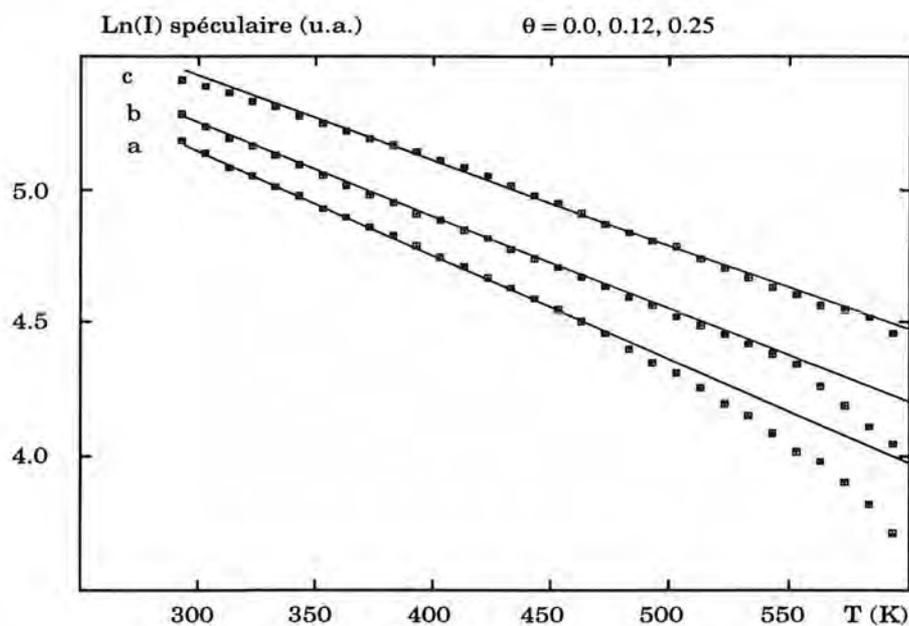


Figure 7.B.IV : $\ln(I)$ du spéculaire en fonction de la température, à :

- a) $\theta = 0$
- b) $\theta = 0.12$
- c) $\theta = 0.25$

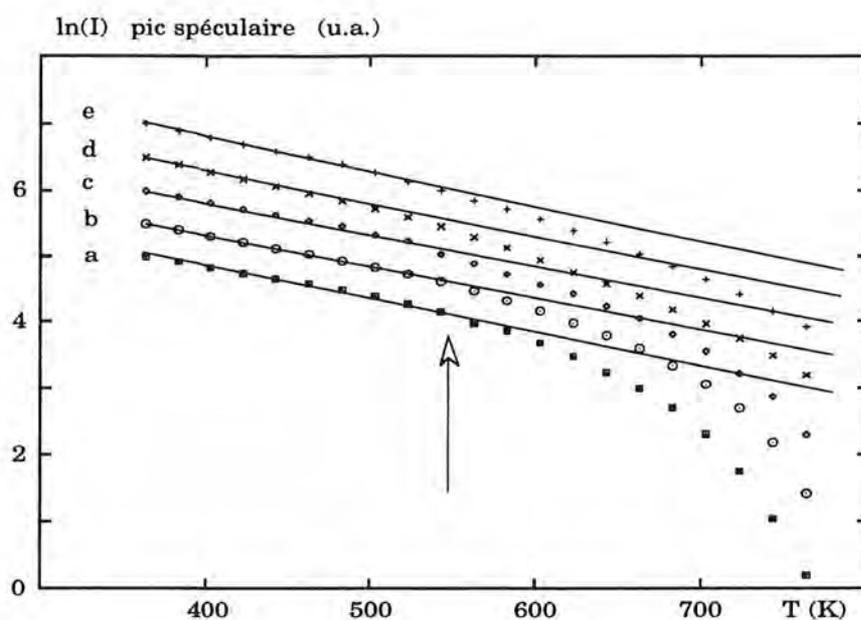


Figure 8.B.IV : $\ln(I)$ du spéculaire en fonction de la température, à différents taux de couverture:

$\theta = 0$ (a), $\theta = 0.06$ (b), $\theta = 0.12$ (c), $\theta = 0.18$ (d), $\theta = 0.25$ (e)

Les intensités de départ ont été arbitrairement décalées en y pour plus de visibilité. Le domaine de linéarité s'étend jusqu'à 550K.

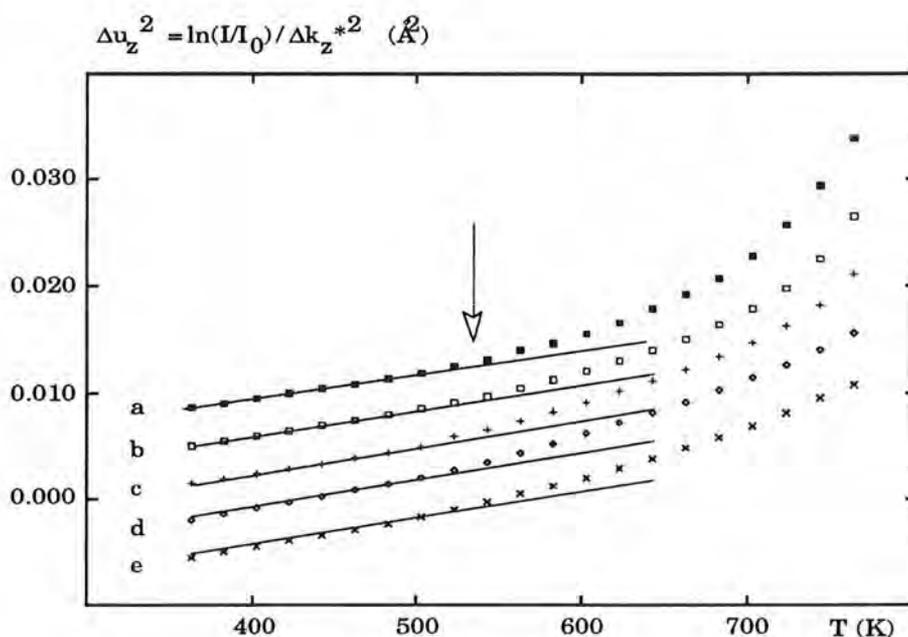


Figure 9.B.IV : Evolution de Δu_z^2 avec la température, à différents taux de couverture :

$\theta = 0$ (a), $\theta = 0.06$ (b), $\theta = 0.12$ (c), $\theta = 0.18$ (d), $\theta = 0.25$ (e)

Les courbes sont décalées en y par rapport à la courbe (a).

La limite de linéarité reste dans tous les cas proche de 550K.

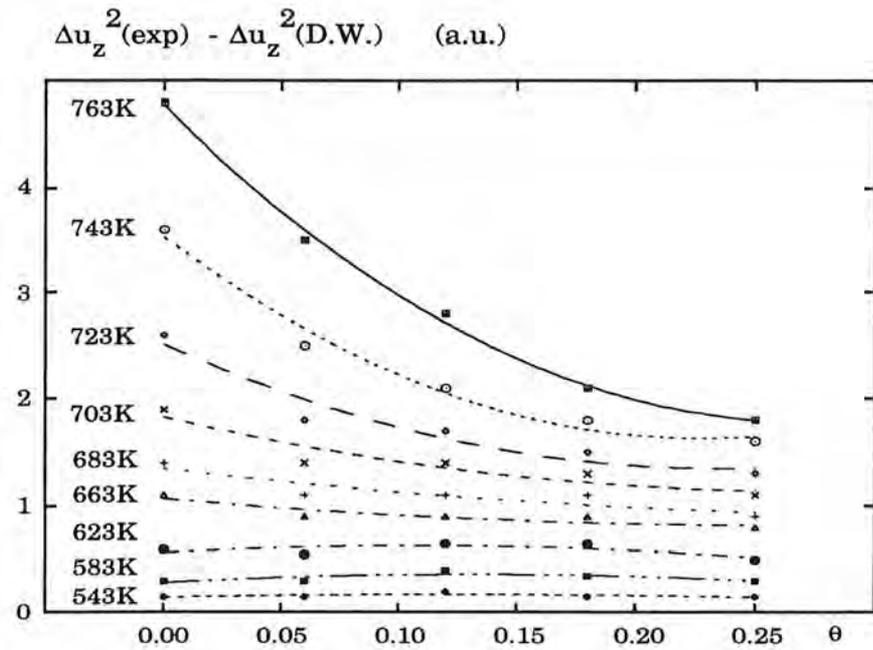


Figure 10.B.IV : Evolution des déplacements quadratiques moyens (suivant z) liés à l'écart à la linéarité qui apparaît pour $T > 550\text{K}$, en fonction du taux de couverture de plomb. Ces déplacements sont sensiblement réduits en présence de plomb sur la surface, la réduction étant d'autant plus nette que la température de la surface est élevée.

CHAPITRE B.V

ETUDE DE LA C(2X2) À HAUTES TEMPÉRATURES

I - APPROCHE THÉORIQUE

I.1. Introduction

Lors d'une transition ordre-désordre, la phase ordonnée existant à basses températures et détectée par les expériences de diffraction disparaît au profit d'une phase où tous les sites sont occupés avec la même probabilité. Cette transition se manifeste en diffraction par la disparition des réflexions de Bragg provenant de la surstructure, et en thermodynamique par des singularités pour certaines grandeurs caractéristiques du système étudié.

Depuis les années soixante-dix, un des principaux concepts présidant à l'étude des transitions de surface est l'idée que ces transitions doivent être caractérisées par la nature des singularités observées [46,47]. Ces singularités sont généralement en loi de puissance, et les puissances sont appelées exposants (ou coefficients) critiques.

Les transitions qui affichent les mêmes coefficients critiques sont dites appartenir à la même classe d'universalité. En fait, malgré la large variété des transitions observées, il n'existe qu'un petit nombre de classes. Car il faut noter que certaines grandeurs comme les forces d'interaction entre atomes, évidemment variables d'un système à l'autre, ne sont pas fondamentales dans cette classification. Ces concepts, établis par Landau et Lifshitz, sont basés sur la théorie des groupes et en relation avec le modèle d'Ising.

I.2. De Landau à Ising

I.2.1. La théorie de Landau

Pour appliquer la théorie de Landau [37] s'intéressant aux transitions ordre-désordre, nous devons connaître au départ la nature de l'état ordonné et le paramètre d'ordre qui le décrit. Cette théorie donne la forme de l'énergie libre et permet d'en déduire la classe d'universalité de la transition si celle-ci existe.

La surface de cuivre (110) qui nous intéresse présente une symétrie du type $p2mm$. Considérons donc un substrat de symétrie $p2mm$. La première opération consiste à

construire les vecteurs invariants par les opérations du groupe de symétrie, et ne se déduisant pas les uns les autres par les vecteurs du réseau réciproque. Nous obtenons les trois vecteurs \vec{k}_1, \vec{k}_2 et \vec{k}_3 , soit "l'étoile des k" :

$$\begin{aligned} \vec{k}_1 &= \frac{\pi}{a} \cdot \vec{i}^* \\ \vec{k}_2 &= \frac{\pi}{a} \cdot \vec{j}^* \\ \vec{k}_3 &= \frac{\pi}{a} \cdot (\vec{i}^* + \vec{j}^*) \end{aligned}$$

On peut vérifier que pour chacun de ces vecteurs, on a quelque soit l'élément de symétrie C du groupe ponctuel:

$$C^{-1}\vec{k} = \vec{k} + \vec{G}$$

En effet appliquer C à un vecteur \vec{r} de l'espace réel revient à appliquer C^{-1} à un vecteur \vec{k} de l'espace réciproque. Notons au passage que les structures construites à partir de ces trois vecteurs sont naturellement la c(2x2), la p(2x1) et la p(1x2).

La seconde opération consiste à définir le paramètre d'ordre :

$$p(\vec{k}) = \sum_i e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}_i} p_i$$

où les p_i sont les états d'occupation individuels des cases i (soit 0 ou 1), et où \vec{k} est l'un des trois vecteurs \vec{k}_1, \vec{k}_2 ou \vec{k}_3 .

Ce sont les propriétés de ce paramètre d'ordre, fonctions des vecteurs invariants, qui permettent de déduire simplement la forme de l'énergie libre f. On a en effet :

$$C(p(\vec{k})) = \sum_i e^{i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}_i} p_i$$

et comme par définition de \vec{G} : $\vec{G} \cdot \vec{r}_i = 2\pi$, on a finalement :

$$C(p(\vec{k})) = p(\vec{k})$$

ce qui constitue une première propriété du paramètre d'ordre. D'autre part, si l'on applique aux $p(\vec{k})$ les opérateurs de translations T qui translatent la maille de : $\vec{R} = a \cdot n \vec{i} + b \cdot m \vec{j}$ (où a et b sont les paramètres de la maille), on a alors :

$$T_{\vec{R}}(p(\vec{k})) = e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}} \sum_i e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}_i} p_i$$

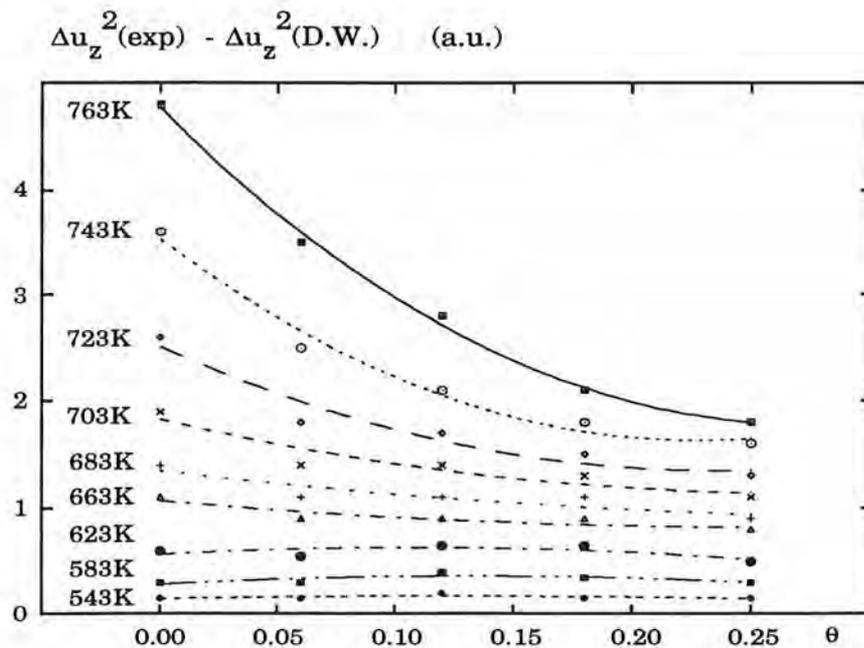


Figure 10.B.IV : Evolution des déplacements quadratiques moyens (suivant z) liés à l'écart à la linéarité qui apparait pour $T > 550\text{K}$, en fonction du taux de couverture de plomb.
 Ces déplacements sont sensiblement réduits en présence de plomb sur la surface, la réduction étant d'autant plus nette que la température de la surface est élevée.

$$\text{avec : } \begin{cases} \vec{k}_1 \vec{R} = \pi n \\ \vec{k}_2 \vec{R} = \pi m \\ \vec{k}_3 \vec{R} = \pi(n + m) \end{cases}$$

$$\text{d'où } \begin{cases} T_R(p(\vec{k}_1)) = (-1)^n p(\vec{k}_1) \\ T_R(p(\vec{k}_2)) = (-1)^m p(\vec{k}_2) \\ T_R(p(\vec{k}_3)) = (-1)^{m+n} p(\vec{k}_3) \end{cases}$$

Ce sont ces dernières propriétés qui permettent d'identifier la classe d'universalité associée au système. En effet, l'énergie libre f fonction de la température T et du paramètre d'ordre $p(\vec{k})$ est par nature indépendante des symétries et des translations. Elle doit donc être invariante à la fois par les éléments de symétrie du substrat (naturellement vérifié pour \vec{k}_1, \vec{k}_2 et \vec{k}_3) et par les translations élémentaires. Pour respecter cette dernière condition, elle ne doit donc en définitive dépendre que des puissances paires de $p(\vec{k})$:

$$\boxed{f(T, p(\vec{k})) = f(T, 0) + p^2(\vec{k})r(T) + p^4(\vec{k})v(T) + \dots}$$

Il se trouve que cette expression a précisément la forme donnée par la théorie du champ moyen dans le cadre du modèle d'Ising (calculé dans le cas d'une transition ferromagnétique - paramagnétique). On en déduit par identification des formalismes que les structures $c(2 \times 2)$, $p(2 \times 1)$ et $p(1 \times 2)$, associées à un substrat de symétrie $p2mm$, appartiennent à la classe d'universalité d'Ising.

1.2.2. Le modèle d'Ising

Dans le modèle d'Ising, élaboré au départ pour les systèmes magnétiques, la démarche est de calculer la fonction de partition du système, puis à l'aide de celle-ci des grandeurs comme la densité ou la magnétisation (qui apparaissent comme des paramètres d'ordre), puis l'énergie libre qui s'avère être une fonction du paramètre d'ordre concerné. L'expression de cette énergie libre rejoint celle issue de la théorie de Landau, et toutes deux donnent les grandeurs critiques lors des transitions de phases.

Nous ne redémontrons pas ici le modèle d'Ising à deux dimensions mais nous rappellerons simplement les expressions donnant les différents coefficients critiques dans ce modèle, lesquels caractérisent des grandeurs telles que la magnétisation σ , la susceptibilité en champ extérieur nul χ , ou la longueur de corrélation entre les fluctuations L .

Ainsi pour $T \rightarrow T_c$ par valeurs inférieures, la magnétisation σ tend vers 0 suivant :

$$\sigma \approx |t|^{2\beta} \text{ en posant } t = \frac{T - T_c}{T_c}$$

De même, pour $T \rightarrow T_c$ par valeurs supérieures, la susceptibilité magnétique (en champ extérieur nul) χ diverge suivant :

$$\chi \approx t^{-\gamma}$$

Et enfin, pour $T \rightarrow T_c$ par valeurs supérieures, la longueur de corrélation entre les fluctuations diverge comme :

$$L \approx t^{-\nu}$$

1.2.3. Coefficients critiques pour la diffraction

L'intensité d'un pic de surstructure subissant une transition ordre-désordre se divise en deux termes : le pic de Bragg qui décrit la dépendance du paramètre d'ordre pour des températures inférieures à T_c (caractéristique de l'ordre à longue distance), et un second terme rendant compte des fluctuations (caractéristique de l'ordre à courte distance) apparaissant majoritairement pour $T > T_c$.

On peut montrer par analogie avec le modèle d'Ising [37] que l'intensité des pics de Bragg suit aux abords d'un phénomène critique la même loi que la magnétisation σ , soit :

$$I_{\text{Bragg}}(q^*) = \begin{cases} |t|^{2\beta} & \text{si } t < 0 \\ 0 & \text{si } t > 0 \end{cases}$$

où q^* est le vecteur d'onde caractéristique du sous-réseau.

Par exemple, dans le cas d'une transition du premier ordre $\beta = 0$, et dans celui d'une transition de type Ising $\beta = 1/8$.

A haute température ($T > T_c$), l'intensité du pic de Bragg est donc nulle, mais il subsiste le terme d'ordre à courte distance dont on ajuste la largeur et l'intensité par des lois de puissance : lorsque T décroît vers T_c , la largeur Δq en longueur d'onde q de $I(q^*)$ diminue analogiquement à l'inverse de la longueur de corrélation entre fluctuations :

$$\Delta q \approx t^{\nu} \quad \text{si } t > 0$$

avec $\nu = 1$ pour une transition d'Ising, tandis que l'intensité suit une loi similaire à la susceptibilité magnétique :

$$I(q^*) \approx t^{-\gamma} \text{ pour } t > 0$$

avec $\gamma = 7/4 = 1.75$ lors d'une transition de type Ising. Notons au sujet de ces deux dernières relations que le pic traité pour obtenir les coefficients critiques est une lorentzienne issue de la déconvolution du spectre de diffraction par la gaussienne expérimentale (c'est-à-dire en pratique le spectre pris à basses températures), et non le spectre lui-même. On montre en effet que pour $T > T_c$, l'intensité normalisée est une lorentzienne égale à la transformée de Fourier de la fonction de corrélation spin-spin (ou dans le cas du gaz de réseau à la fonction de corrélation densité-densité) :

$$\frac{I}{I_0} = \sum_{i,j} \langle n_i n_j^* \rangle \cdot e^{i\Delta k \cdot \vec{r}_{ij}} \text{ où } \langle n_i n_j^* \rangle \text{ est la fonction de corrélation densité-densité.}$$

II - ETUDE EXPÉRIMENTALE

II.1. Introduction

La technique de diffraction d'atomes d'hélium a déjà fait ses preuves pour l'étude des transitions de phases en fonction de la température. Cependant, dans le cas de surfaces métalliques, et en particulier des systèmes métal / métal, les pics de diffraction sont souvent insuffisamment intenses pour permettre une bonne caractérisation des phases haute température, du fait de l'influence prépondérante du terme de Debye-Waller (exemple du système Pb/Cu(100) [9]).

En cela, le système Pb/Cu(110) présente l'intérêt de fournir des pics de diffraction assez intenses et bien définis, en particulier le pic $(-1/2, -1/2)$ caractéristique de la surstructure $c(2 \times 2)$. Cet atout allié aux performances de notre appareil de mesure (bonne sensibilité $I/I_0 = 10^{-5}$, et bonne résolution des pics : largeur du pic spéculaire $\sim 0.5^\circ$) nous a permis l'étude complète de la transition de phase de la $c(2 \times 2)$ avec la détermination des coefficients critiques et de la classe d'universalité associée à la transition.

II.2. Etude du pic $(-1/2, -1/2)$

L'analyse de l'évolution de la structure $c(2 \times 2)$ avec la température se fait sur le pic $(-1/2, -1/2)$ caractéristique de cette structure. Comme nous l'avons vu, la théorie de Landau permet de déduire dans notre cas le type Ising de la transition ordre-désordre, avec les coefficients théoriques de transition donnés précédemment:

$$\gamma = 1.75$$

$$\nu = 1$$

$$\beta = 0.125$$

Les expériences réalisées pour cette étude ont consisté à enregistrer le spectre du pic (-1/2,-1/2) tout les dix degrés dans une gamme de températures comprise entre 320K et 530K. Le spectre à plus basse température (T = 320K) est ajusté par une gaussienne définie comme la gaussienne expérimentale. Chacun des spectres de diffraction, après soustraction du bruit de fond, a été comparé avec une lorentzienne (dont les trois paramètres : position, intensité et largeur à mi-hauteur sont laissés variables) convoluée par cette gaussienne expérimentale. Dans la phase haute température, les paramètres de cette lorentzienne sont caractéristiques de la transition.

A titre d'exemple, les figures 1.B.V à 4.B.V présentent quatre spectres de diffraction et leur ajustement (pour des températures supérieures à la température critique de la transition).

II.2.1. Mesure du coefficient critique ν

Le premier des paramètres de la lorentzienne est sa largeur à mi-hauteur évoluant avec la température selon une loi d'exposant ν . En effet, la largeur est analogue à la longueur de corrélation entre fluctuations dans le modèle d'Ising, laquelle nous l'avons vu est proportionnelle à $\left(\frac{T-T_c}{T_c}\right)^\nu$ lorsque T tend vers T_c par valeurs supérieures.

En pratique, on ajuste les points expérimentaux par une loi en $A(T - T_c)^\nu$. Les résultats des ajustements sont présentés tableau 1.B.V. Pour évaluer la précision sur la valeur des coefficients critiques avec un critère algébrique, on adjoint à chaque valeur un calcul de $\chi^2 = \sum \left(\frac{y_{\text{exp}} - y_{\text{cal}}}{y_{\text{exp}}}\right)^2$ estimant l'écart des points expérimentaux à la courbe d'ajustement. Celle-ci est d'autant meilleure que la valeur de χ^2 est proche de zéro. On vérifie ainsi que la valeur de $\nu = 1.03$, impliquant en particulier une température critique de 437K, correspond à un minimum du χ^2 , ou est proche de ce minimum, puisque lorsque l'on fait varier T_c de +5K ou -5K, le χ^2 augmente sensiblement. Ce coefficient critique expérimental $\nu = 1.03$ est donc remarquablement proche de sa valeur théorique qui est de $\nu = 1$ (figure 5.B.V).

II.2.2. Mesure du coefficient critique γ

Le second coefficient critique étudié se rapporte à l'intensité de la lorentzienne pris dans son rapport inverse. On peut en effet établir une relation du type:

$$I^{-1} = A(T - T_c)^\gamma$$

en démontrant l'analogie entre l'intensité de la lorentzienne et la susceptibilité du système dans un modèle d'Ising.

Le coefficient γ est ainsi calculé pour différents ajustements des points expérimentaux par cette loi (tableau 2.B.V). Comme précédemment, le test statistique du χ^2 permet d'évaluer la précision du résultat, pour la valeur de la température critique T_c trouvée précédemment ($T_c = 437K$), et pour des valeurs avoisinantes. Bien que l'ajustement semble optimisé pour une température critique légèrement plus faible, la valeur de la température critique $T_c = 437K$ est fixée par le premier coefficient et conservée par homogénéité de calculs. La valeur du coefficient critique qui en résulte est $\gamma = 1.78$, remarquablement proche, là encore, de sa valeur théorique $\gamma = 1.75$ (figure 6.B.V). L'incertitude sur ces valeurs provient essentiellement de la relativement faible largeur de transfert de l'instrument (de l'ordre de 200\AA) dont les limitations ont été plus particulièrement ressenties lors de la mesure de β .

II.2.3. Mesure du coefficient critique β

L'évaluation du troisième coefficient critique, β , est plus délicat. Deux méthodes sont cependant à notre disposition, partant chacune de la relation $I = A(T - T_c)^{2\beta}$ par analogie avec le modèle d'Ising. I est ici l'intensité du pic $(-1,0)$ divisée par le terme de Debye-Waller.

Méthode de Horn et Birgenau

La première méthode, définie par Horn et Birgenau [11] et utilisée par exemple par Wang et Lu dans l'étude du système O/W(112) [12], prend en compte l'existence d'une certaine distribution de températures critiques. Cette distribution que l'on suppose arbitrairement gaussienne provient de la non-idéalité des conditions expérimentales. Elle relève de l'imperfection de la surface, traitée comme une distribution de tailles de domaines de $c(2 \times 2)$, à chaque taille étant associée une température critique particulière. Cette distribution se traduit généralement par un étalement de la transition. La courbe de l'intensité présente alors une forme en S inversé, dénuée de partie verticale centrée sur T_c (figure 7.B.V).

On pose alors que l'intensité affranchie du terme de Debye-Waller est le produit de convolution de la gaussienne des températures critiques par son expression théorique précédente $I = A(T - T_c)^{2\beta}$, soit:

$$(2) \quad I(T) = \frac{I_0}{\sqrt{2\pi} \cdot \Delta t} \cdot \int_{T-T_c}^{\infty} \left(\frac{T_c - T + t}{T_c - t} \right)^{2\beta} \cdot e^{-\frac{1}{2} \cdot \left(\frac{t}{\Delta t} \right)^2} \cdot dt$$

où Δt est la largeur de la gaussienne des températures critiques.

Notons que plusieurs auteurs trouvent $\beta = 0$ en utilisant cette méthode, en particulier Ferrer [9] ou Vidal [13]. Ceci nous semble simplement provenir du fait que le

facteur principal de l'expression: $((T_c - T)/T_c)^{2\beta}$ n'est défini pour rendre compte de l'intensité que pour $T < T_c$. Or si l'on calcule l'intégrale jusqu'à l'infini, c'est-à-dire jusqu'à intensité nulle, on outrepassé dans tous les cas expérimentaux la température critique T_c . Dans ce cas, la valeur $\beta = 0$ obtenue ne donnerait qu'une information triviale, en l'occurrence que la décroissance de l'intensité de 1 à 0 peut être ajustée par l'intégrale d'une gaussienne normalisée [12].

En pratique, l'ajustement de l'intensité du pic $(-1/2, -1/2)$ est optimisée par l'expression (2) dans un intervalle de température compris entre 370K et 430K. T_c étant fixée à 437K (en valeur moyenne donc) comme pour les autres coefficients critiques, on obtient $\beta = 0.062$ pour le coefficient critique recherché (avec $\Delta t = 5K$ pour la largeur à mi-hauteur de la distribution gaussienne des températures critiques) (figure 7.B.V). Cette valeur est inférieure d'un facteur deux à sa valeur théorique qui est, rappelons-le, $\beta = 1/8 = 0.125$.

Méthode de Lyuksyutov et Fedorus

A titre de vérification, nous avons également appliqué l'autre méthode permettant d'extraire β de nos points expérimentaux. Celle-ci, énoncée par Lyuksyutov et Fedorus [14], consiste à rechercher expérimentalement, à partir de l'égalité $I = A(T_c - T)^{2\beta}$, une relation linéaire entre $\ln(I)$ d'une part et $\ln |T_c - T|$ ou $\ln |1 - T/T_c|$ d'autre part, en prenant T_c comme variable. Sur la figure présentée, on peut vérifier l'existence de ce domaine de linéarité pour trois valeurs de T_c (435K, 437K, 440K) (figure 8.B.V). Pour $T_c = 437K$, il se résout à :

$$0.021 \leq \left| 1 - \frac{T}{T_c} \right| \leq 0.15$$

Dans ce domaine, la pente de la partie linéaire détermine le coefficient critique, soit : $\beta = 0.06$ pour $T_c = 437K$.

Remarquons que la relativement faible largeur de transfert de l'instrument de mesure (de l'ordre de 200 Å) ne nous permet pas d'avoir une très bonne précision par cette méthode, ce coefficient étant caractéristique de l'ordre à longue distance. Piercy et Pfnür obtiennent par exemple en LEED quantitatif des domaines de linéarité sensiblement plus étendus [15] (figure 9.B.V à comparer à la figure 8.B.V). Quoi qu'il en soit, la valeur obtenue par cette méthode confirme celle déterminée précédemment, et présente donc un certain écart à la valeur théorique.

Confirmation de la valeur de la température critique

Cette dernière méthode permet de façon indirecte de vérifier la température critique de la transition. En effet, lorsque T tend vers T_c , nous savons que les corrélations entre fluctuations divergent. La borne inférieure du domaine de linéarité de $|t|$ (notation réduite de $|1-T/T_c|$) doit donc correspondre à la valeur de $|t|$ pour laquelle apparaît cette divergence.

Par analogie avec le modèle d'Ising, la longueur de corrélation diverge suivant l'expression :

$$\xi(T) \approx a \cdot |t|^{-\nu}$$

Dans notre cas, $\nu = 1$ (transition de type Ising), "a" est le paramètre du réseau dans cette direction (direction diagonale), soit :

$$a = \left[(2.55)^2 + (3.61)^2 \right]^{1/2} = 4.41 \text{Å}$$

Nous pouvons poser par ailleurs que lorsque la divergence est détectée, la longueur de corrélation est égale à la largeur de transfert de l'instrument, de l'ordre de 200Å :

$$\xi(T) \approx L_c = 200 \text{Å}$$

Tous calculs faits, on obtient : $|t| = 0.022$

soit avec une belle précision la borne inférieure de linéarité pour $T_c = 437\text{K}$:

$$\begin{cases} T_c = 435\text{K} \rightarrow |t|_{\text{inf}} = 0.017 \\ T_c = 437\text{K} \rightarrow |t|_{\text{inf}} = 0.021 \\ T_c = 440\text{K} \rightarrow |t|_{\text{inf}} = 0.028 \end{cases}$$

Ceci justifie l'intervalle choisi pour la mesure de β , et surtout la valeur de température critique retenue $T_c = 437\text{K}$ (avec une précision de l'ordre du degré K) qui intervient dans le calcul des trois coefficients critiques.

Particularités de cette transition ordre-désordre

En conclusion, et malgré la valeur du coefficient β , les indications de la théorie de Landau [37] corroborées par les valeurs expérimentales des coefficients critiques ν et γ nous conduisent à conclure à une transition ordre-désordre de type Ising, à la température critique de 437K.

Cependant deux remarques laissent un doute sur la nature de cette transition : d'abord celle-ci est particulière, en ce sens qu'elle intéresse des atomes adsorbés de taille supérieure à la périodicité des sites du substrat dans une direction. Ceci

implique que ces atomes ne peuvent être réellement distribués de façon aléatoire sur la surface, une répulsion purement stérique empêchant les positions de premiers voisins dans la direction des canaux. En d'autres termes, la structure finale désordonnée ne peut pas être quelconque, les atomes en site conservant un espacement minimum de $2a$ au fond des canaux. D'ailleurs le fait que tous les atomes restent en sites, conformément aux hypothèses de la transition d'Ising, et la densité qui est celle de la complétion de la $c(2 \times 2)$, imposent a priori une périodicité stricte de $2a$ dans la direction des canaux avant et après la transition ordre - désordre.

Pas d'atomes en deuxième couche

L'hypothèse du passage en seconde couche, lors de la transition, d'une petite proportion d'atomes de la $c(2 \times 2)$ pourrait permettre d'envisager un réel désordre de la couche avec répartition des atomes sous les deux sous-réseaux. Elle est cependant réfutée par deux arguments.

En premier lieu ce passage d'atomes en seconde couche accentuerait la décroissance de l'intensité du pic $(-1/2, -1/2)$, en raison des sections efficaces de ces atomes (et celles des lacunes associées) venant occulter pour l'hélium des zones encore ordonnées. Ceci conduirait donc à une valeur de β plus grande que celle prévue pour une transition d'Ising, alors qu'au contraire la valeur observée est plus faible d'un facteur deux.

En second lieu, la variation d'intensité du pic $(-1/2, -1/2)$ a été mesurée à $\theta = 0.44$, pour mettre en évidence une éventuelle différence de comportement lors de la transition. Cette variation s'est avérée strictement identique à celle relevée à $\theta = 0.5$: le taux de couverture est donc sans incidence sur la valeur du coefficient β . Il n'y a donc pas lors de la transition d'allègement de la structure par passage d'atomes en 2ème couche.

Cette particularité de la transition s'ajoute à une seconde interrogation, qui concerne une transition inattendue observée sur le pic $(-1,0)$ et dont nous allons maintenant parler.

II.2. Etude du pic $(-1,0)$

Le pic $(-1,0)$ est avant tout un pic de diffraction répondant de la périodicité " a " du cuivre dans la direction des canaux. Sensible uniquement à cette périodicité, il l'est donc au gaz de réseau (atomes en sites) avec ou sans interaction, ainsi qu'à toute structure de périodicité na dans cette direction (n entier), dont naturellement la $c(2 \times 2)$. On ne s'attend donc pas a priori à ce qu'une transition de type Ising conservant tous les atomes en sites affecte sensiblement l'intensité de ce pic. D'ailleurs nous avons vu que le déphasage entre les deux modes de sous-réseaux susceptible d'apparaître lors de la transition ordre-désordre est indétectable sur ce pic.

Une transition inattendue

On observe pourtant une transition sur le pic (-1,0) aux alentours de 440K, se traduisant par une baisse d'intensité et une augmentation de la largeur à partir de cette température (figure 10.B.V).

La première hypothèse envisageable est celle de la fusion de la surstructure. Cependant la température de cette fusion serait remarquablement proche de celle de la transition ordre-désordre calculée sur le pic (-1/2,-1/2) (447 K pour 437 K).

Aux vues de cette proximité des températures de transitions, il semble plutôt que l'on ait affaire sur le pic(-1,0) à un effet de la transition ordre-désordre précédemment étudiée. Le calcul des trois coefficients critiques sur ce pic conduit d'ailleurs à des valeurs proches des valeurs théoriques pour Ising, avec cependant une très forte dispersion des points expérimentaux (figures 11.B.V, 12.B.V, 13.B.V). Ce dernier résultat n'a, encore une fois, pas de sens physique puisque le pic (-1,0) ne peut pas être sensible aux transitions ordre-désordre dans la mesure où les atomes restent en site.

Pas de fusion de la couche de plomb

L'hypothèse de la fusion a néanmoins été explorée, et démentie par l'étude menée sur le pic spéculaire. La figure 14.B.V présente, d'une part, la variation d'intensité du pic spéculaire de la surface (110) d'un cristal de plomb massif [38], et d'autre part, la variation d'intensité du pic spéculaire de la structure c(2x2) de plomb sur cuivre (110) (à $\theta = 0.5$), à deux angles d'incidence. Pour pouvoir être comparées, ces courbes ont été normalisées à température ambiante et corrigées (pour l'angle d'incidence) par l'expression :

$$\Delta k_z^2 = 4(|k|^2 \cos^2 \theta_i + \frac{2mD}{\hbar^2}) \text{ avec } D = 7\text{meV}$$

La première remarque est que les pentes sont identiques jusqu'à 400 K, ce qui signifie que les températures de Debye apparentes sont les mêmes pour la structure c(2x2) de Pb sur Cu(110) et pour la face (110) d'un cristal de Pb. Ce résultat intéressant a été utilisé lors de l'étude du facteur de Debye-Waller dans le chapitre B.IV.

La seconde remarque porte sur la brutale diminution d'intensité du pic spéculaire de la surface de Pb(110). Son origine est l'apparition d'une anharmonicité précurseur de la fusion de cette surface [38, 39]. A contrario, la différence de comportement est claire pour les deux autres courbes, et l'absence de variation de la largeur à mi-hauteur

(figure 15.B.V) dans l'ensemble du domaine de température considéré montre indubitablement l'absence de fusion de la structure $c(2 \times 2)$.

Modification de la température de Debye

En définitive, cette transition sur le pic $(-1/2, -1/2)$ reste donc inexplicée, exceptée par une modification de la température de Debye de la surface que nous n'avons pas les moyens de justifier. Le phénomène majeur est en effet ici la chute d'intensité du pic, l'élargissement lui-même étant plus sujet à caution vu précisément la faible intensité des pics à ajuster. Nous avons vu au chapitre B.IV combien cette température de Debye était sensible à la nature de la surface, et diminue fortement entre la surface nue du cuivre ou le gaz de réseau de plomb et la couche structurée de plomb. Mais l'hypothèse d'une nouvelle diminution de cette température pour une couche de plomb dense et désordonnée reste en tout état de cause à vérifier.

II.3. Conclusion

En conclusion, la structure $c(2 \times 2)$ présente apparemment vers 437K une transition ordre-désordre de type Ising, observée sur le pic $(-1/2, -1/2)$. La nature de cette transition est en accord avec la théorie de Landau, qui indique que dans le cas présent d'une structure $c(2 \times 2)$ sur un substrat de symétrie $p2mm$, la transition ordre-désordre si elle existe doit effectivement être de ce type. Elle est vérifiée par les valeurs expérimentales des coefficients critiques γ et ν , remarquablement proches des valeurs théoriques ($\gamma = 1.78$ et $\nu = 1.03$ pour $\gamma = 1.75$ et $\nu = 1$).

Cependant les problèmes d'encombrement alliés à la nécessité pour une transition d'Ising d'avoir les adatoms répartis en sites sur les deux sous-réseaux de la $c(2 \times 2)$ ne permettent d'envisager qu'une structure finale "désordonnée" très particulière. En d'autres termes, l'exclusion stérique interdit le glissement d'une rangée d'atomes de la $c(2 \times 2)$ (ou d'atomes isolés) perpendiculairement aux canaux ou dans la direction diagonale des seconds voisins. Seul, semble-t-il, le glissement de rangées isolées ou de bandes de $c(2 \times 2)$ dans la direction des canaux permet une configuration de type Ising. Le pic $(-1, 0)$ présente également une transition, qui n'est pas prévue dans le cas d'une transition d'Ising dans la mesure où ce pic n'est pas sensible à la différence de phase entre les deux sous-réseaux. Cette transition n'est pas expliquée, sauf par une modification de la température de Debye de surface entre la phase ordonnée et la phase désordonnée. Mais ce comportement introduit un autre doute sur la nature de la transition.

Il faut noter que l'incertitude sur le type Ising de la transition ordre-désordre provient en partie du fait que les modèles théoriques dans ce domaine ont été généralement

construits pour des désordres libres de toute contrainte d'encombrement. Même d'un point de vue expérimental, il existe peu à notre connaissance de systèmes étudiés dans la littérature où la dimension de l'adsorbat est supérieure à l'un des paramètres de maille du substrat (Pb/Cu(100) par Ferrer et col. est l'un de ceux-là [9], mais la $c(2 \times 2)$ existant pour ce système subit une transition ordre-désordre du premier ordre, avec $\beta = 0$). En fait, les transitions les plus étudiées sur métal concernent CO (sur Pt(111) [41], sur Cu(100) [42, 43]...), H (sur Pd(100) [44], sur Fe(110) [45]...) ou O (sur Ru(0001) [15] par exemple) qui sont exempts de ce genre de problèmes. Il y a donc sans doute, en conclusion, une étude intéressante à mener pour des théoriciens dans ce domaine.

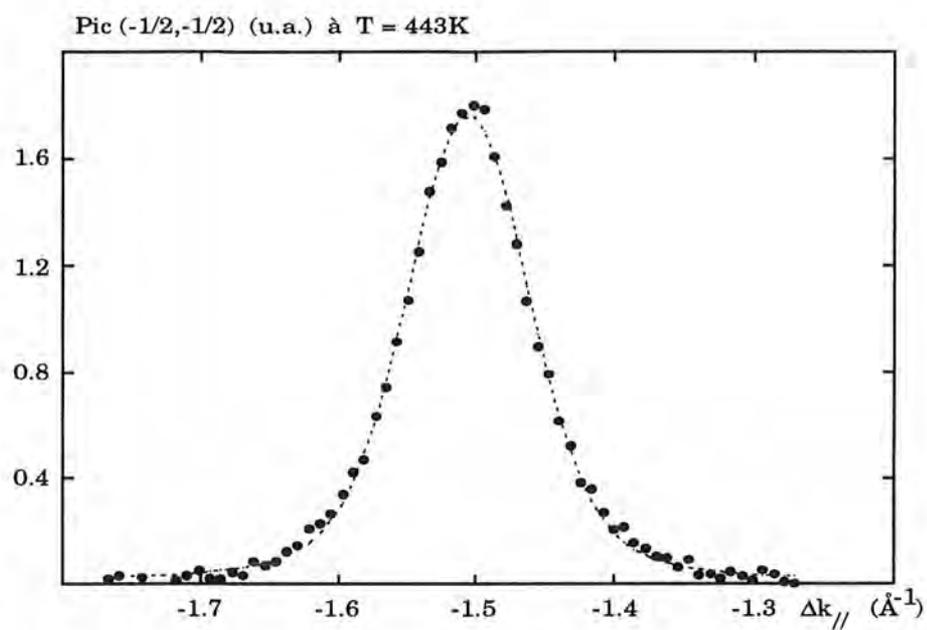


Figure 1.B.V : Spectre du pic(-1/2, -1/2) à T = 443 K.

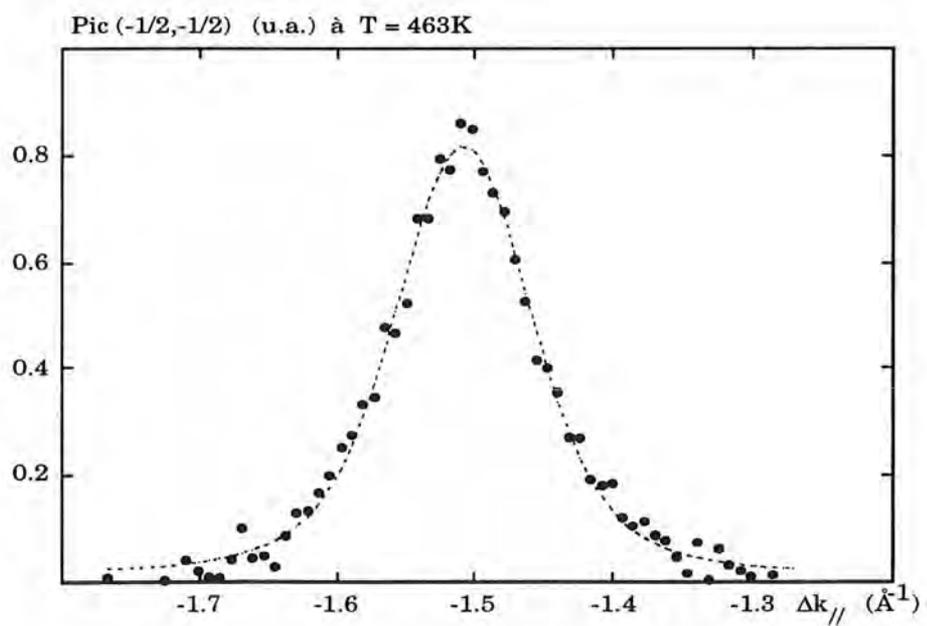


Figure 2.B.V : Spectre du pic(-1/2, -1/2) à T = 463 K.

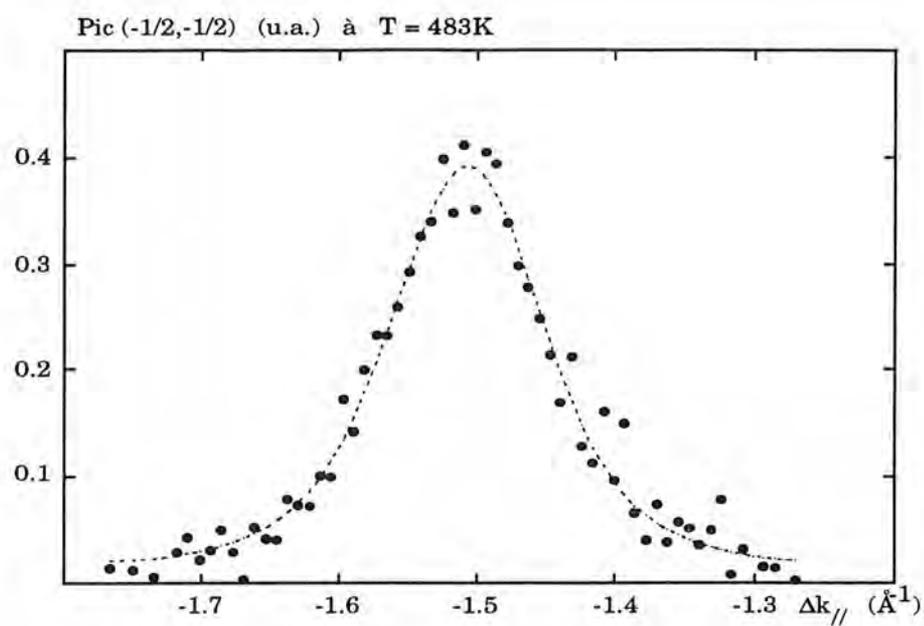


Figure 3.B.V : Spectre du pic(-1/2, -1/2) à T = 483 K

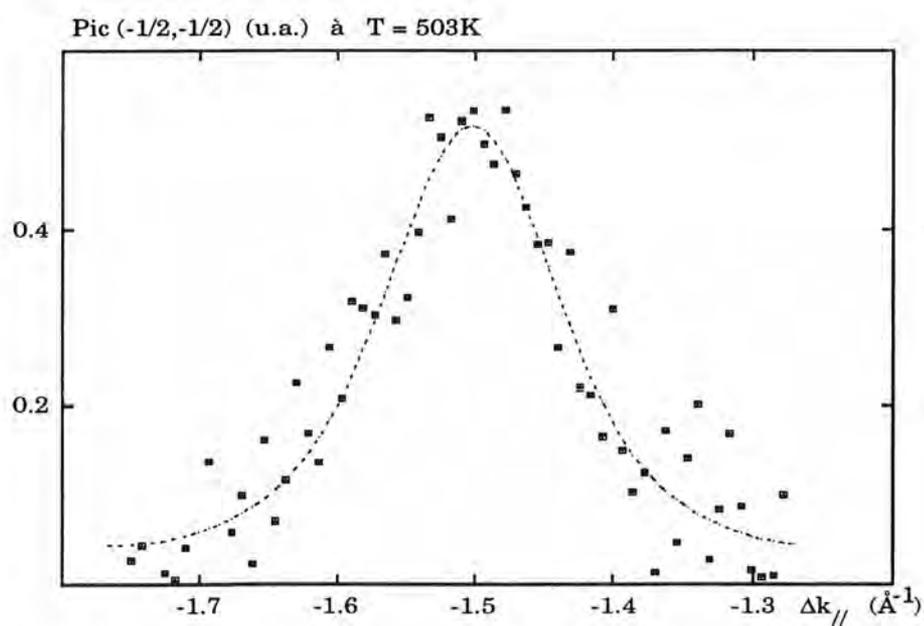


Figure 4.B.V : Spectre du pic (-1/2, -1/2) à T = 503 K

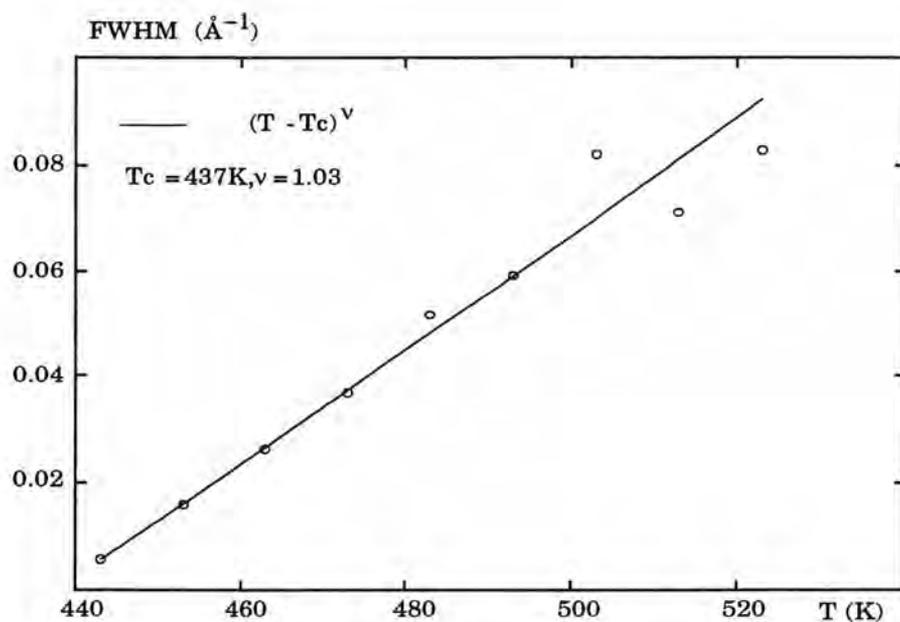


Figure 5.B.V : Largeur de la lorentzienne de déconvolution du pic (-1/2,-1/2) en fonction de la température.
L'ajustement donne la valeur du coefficient critique $\nu = 1.03$.

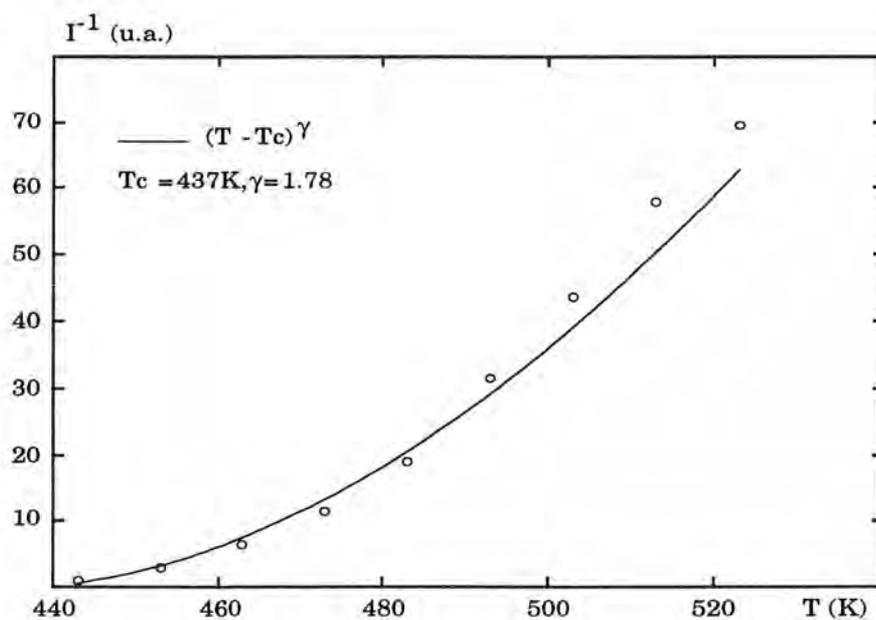


Figure 6.B.V : Inverse de l'intensité de la lorentzienne de déconvolution du pic (-1/2,-1/2) en fonction de la température.
L'ajustement donne la valeur du coefficient critique $\gamma = 1.78$.

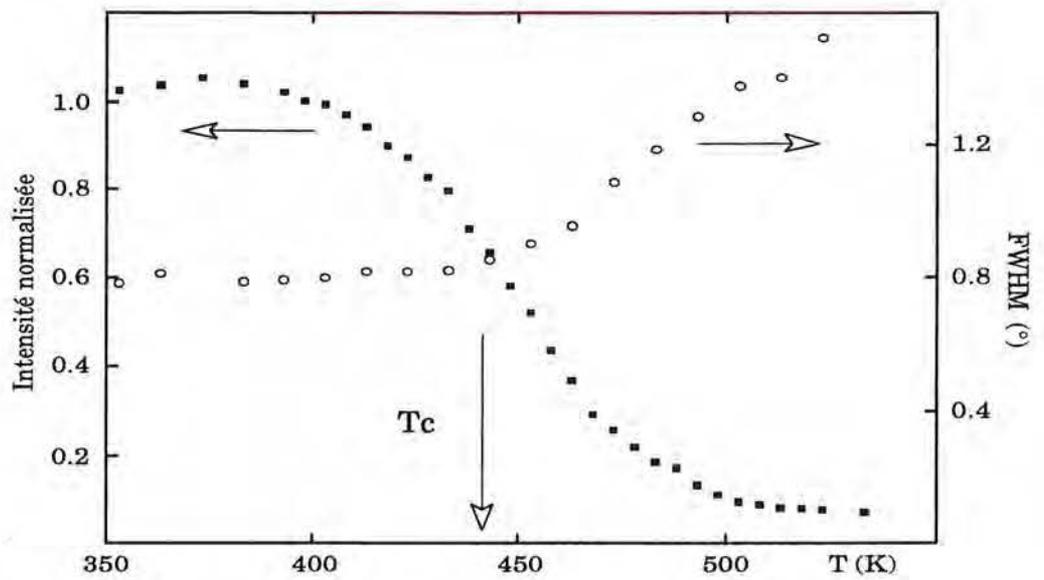


Figure 7.B.V : Intensité du pic(-1/2, -1/2) divisée par le Debye-Waller, et largeur du pic, en fonction de la température.
 La "queue" de l'intensité au-delà de 437K est modélisée comme une distribution de températures critiques sur la surface.

Tableau 1.B.V

COEFFICIENT ν
tiré de l'expression d'ajustement $A (T-T_c)^\nu$

A	T_c	γ	χ^2
$2,927 \cdot 10^{-4}$	432 K	1,28	0,13
$9,0 \cdot 10^{-4}$	437 K	1,03	0,08
$3,58 \cdot 10^{-4}$	442 K	1,71	0,33

La température critique retenue est $T_c = 437$ K (minimum du χ^2)

Tableau 2.B.V

COEFFICIENT γ
tiré de l'expression d'ajustement $A (T-T_c)^\gamma$

A	T_c	γ	χ^2
$4,29 \cdot 10^{-3}$	432 K	2,14	0,06
$2,20 \cdot 10^{-2}$	437 K	1,78	0,26
$3,92 \cdot 10^{-2}$	442 K	1,69	0,98

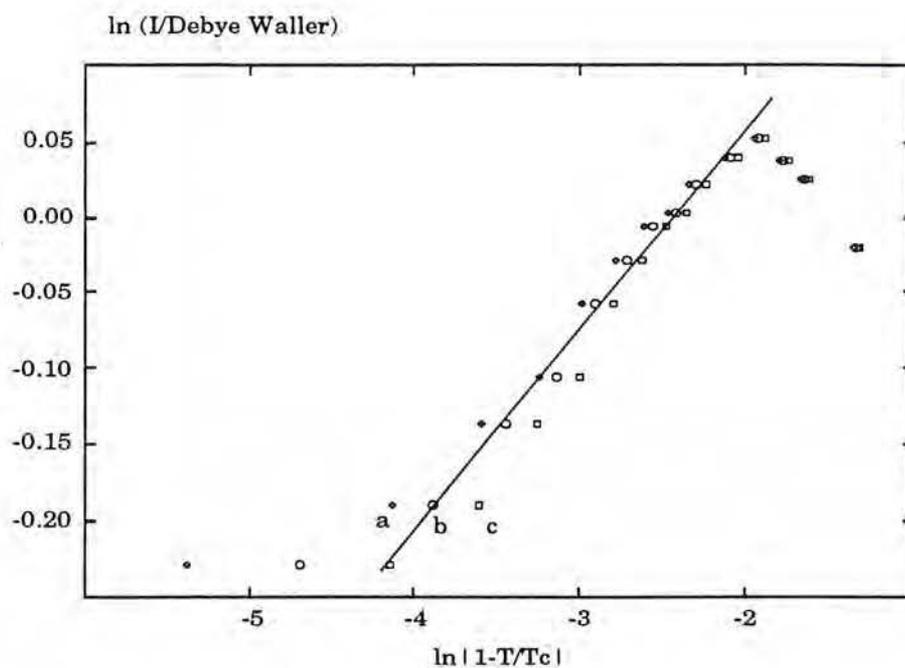


Figure 8.B.V : $\ln(I/\text{terme de Debye-Waller})$ du pic $(-1/2, -1/2)$ en fonction de $\ln|1 - T/T_c|$ pour :

- (a) $T_c = 435 \text{ K}$
- (b) $T_c = 437 \text{ K}$
- (c) $T_c = 440 \text{ K}$

La pente détermine le coefficient critique $\beta = 0.06$ pour $T_c = 437\text{K}$.

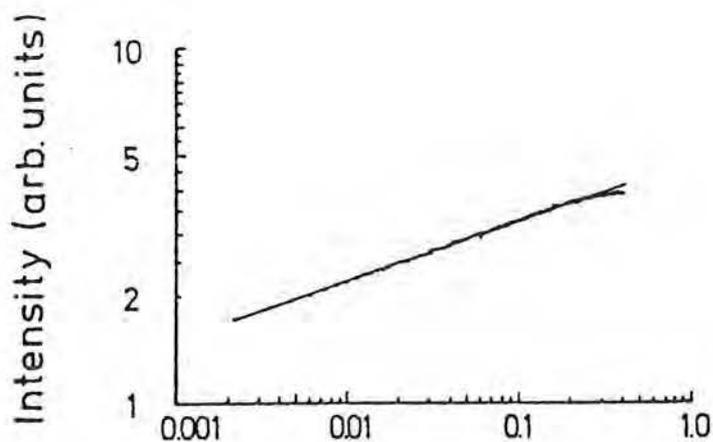


Figure 9.B.V : Détermination de β (d'après Piercy et Pfnur [15])
 β est donné par la pente de l'intensité du pic en fonction de la température réduite, après division de l'intensité par le facteur de Debye-Waller (en échelles logarithmiques).

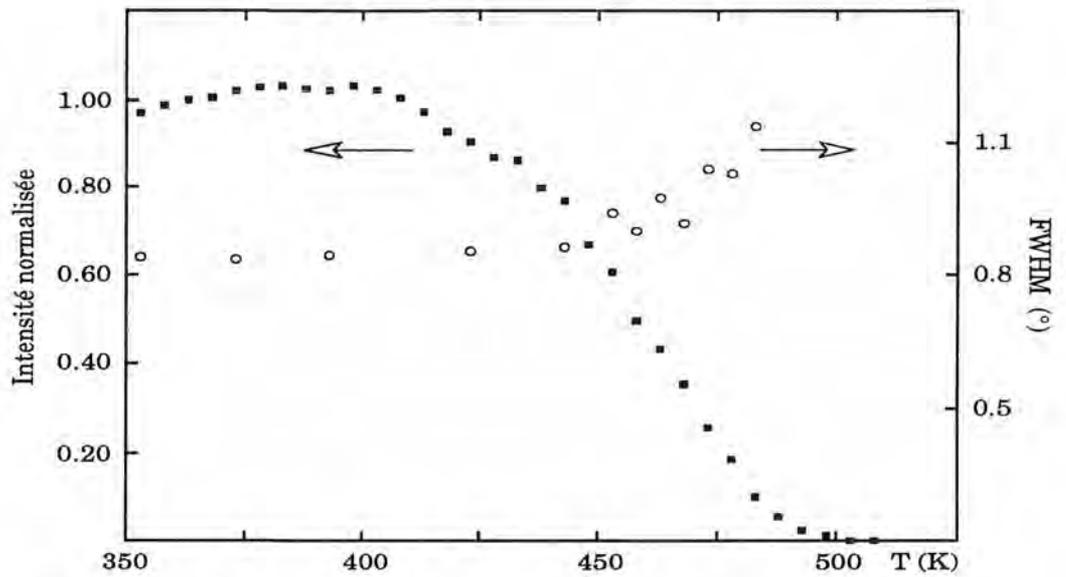


Figure 10.B.V : Intensité du pic(-1,0) divisée par le terme de Debye-Waller, et largeur correspondante, en fonction de la température. La "température critique" est déterminée à 447 K.

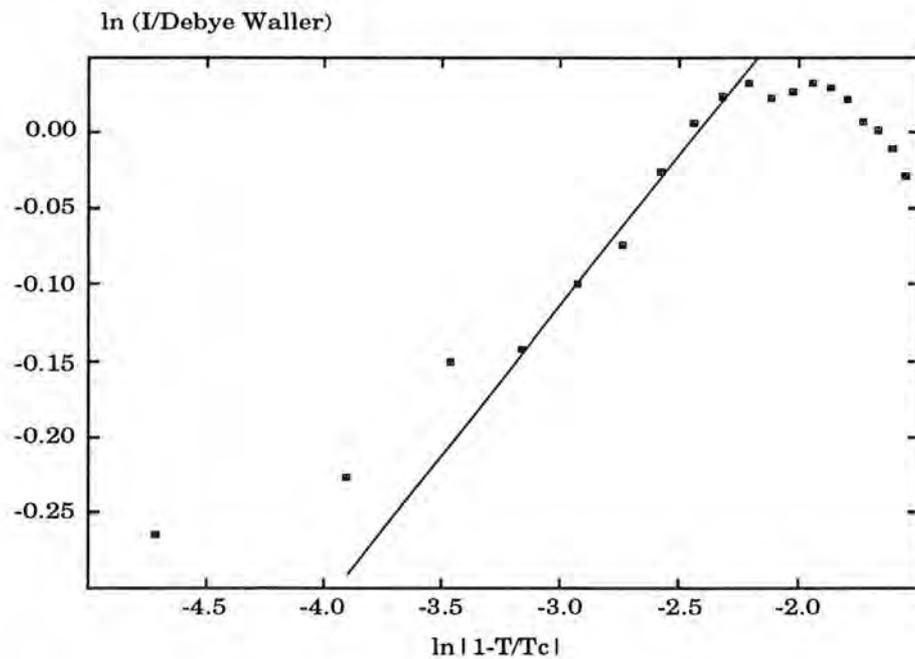


Figure 11.B.V : $\ln(I/DW)$ du pic (-1,0) en fonction de $\ln|1-T/T_c|$ (avec $T_c = 447K$). Le coefficient critique déterminé analogiquement est égal à $\beta = 0.095$.

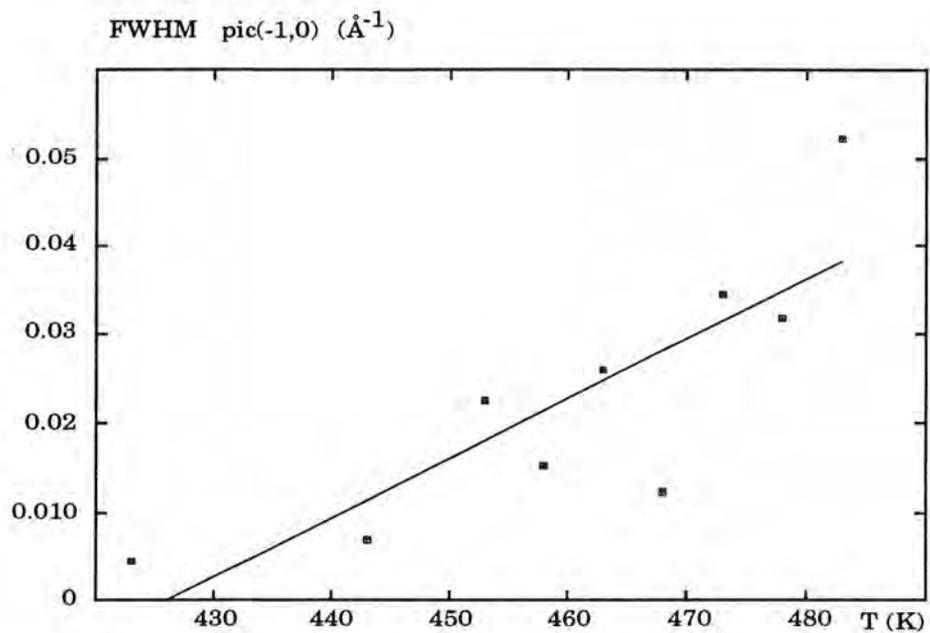


Figure 12.B.V : Largeur de la lorentzienne de déconvolution du pic (-1,0) en fonction de la température.

Malgré la dispersion des points, sa variation est comparable à celle observée pour le pic (-1/2,-1/2) (soit $\nu \approx 1$).

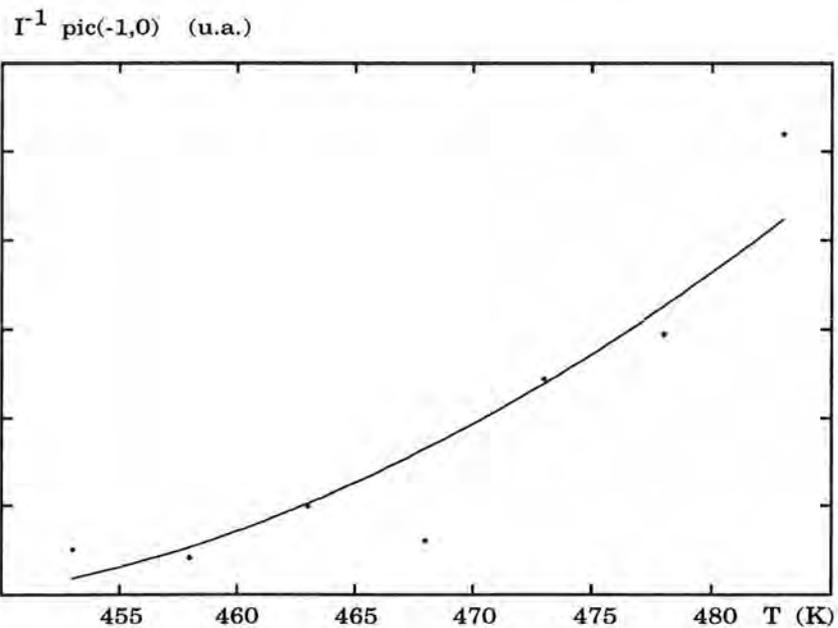


Figure 13.B.V : Inverse de l'intensité de la lorentzienne issue du pic (-1,0) en fonction de la température.

Comme pour le pic (-1/2,-1/2), les points expérimentaux peuvent être ajustés grossièrement par une loi en : $I = A (T - T_c)^{1.75}$

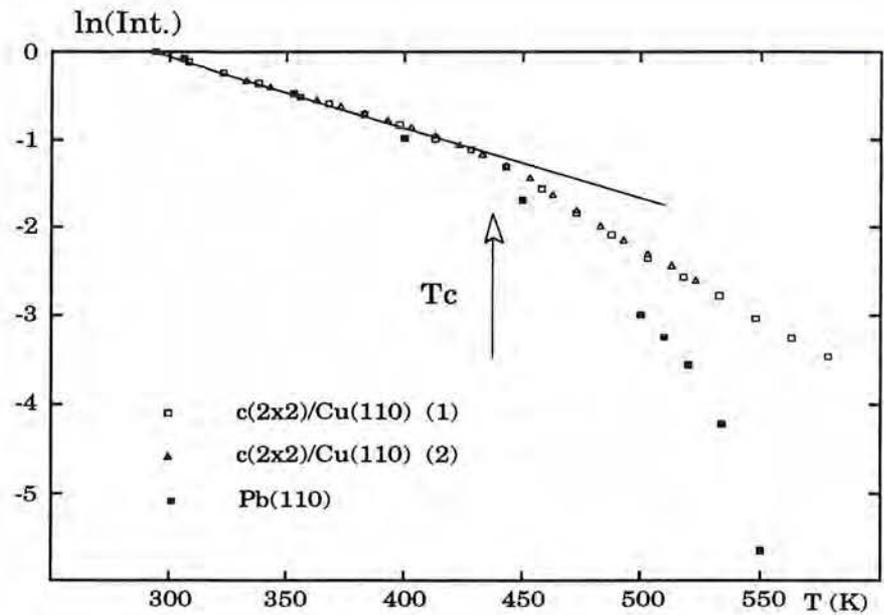


Figure 14.B.V : $\ln(I$ normalisée) du pic spéculaire en fonction de la température, comparé pour le Cu (110) recouvert de Pb ($c(2 \times 2)$) :
 (1) à $\theta_i = 68.4^\circ$
 (2) à $\theta_i = 56^\circ$
 et pour une surface (110) de Pb massif (voir texte).

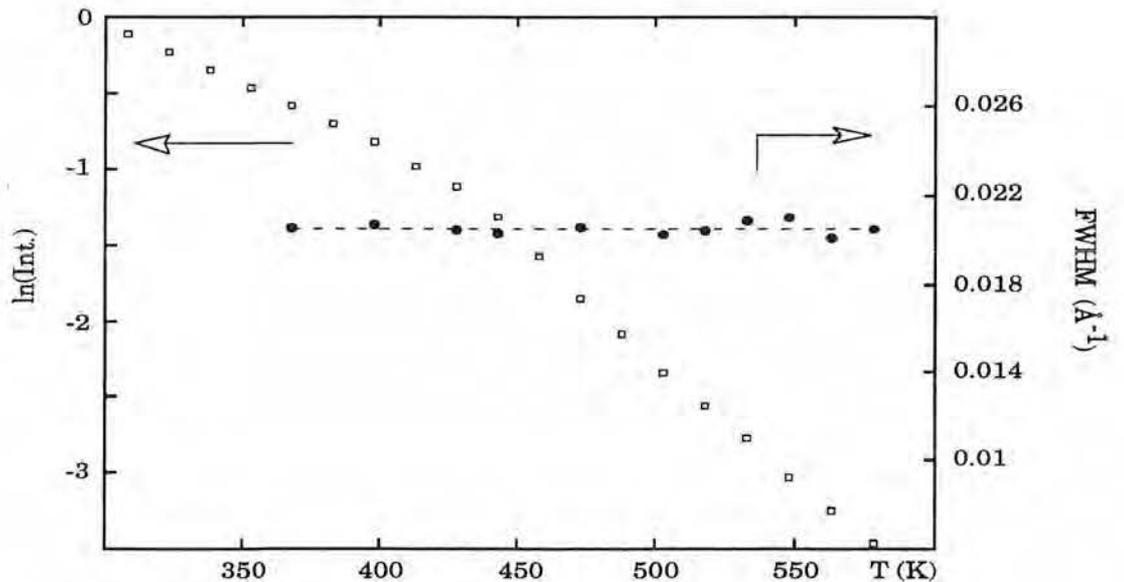


Figure 15.B.V : $\ln(I$ normalisée) (courbe (1) de la figure 14.V) et largeur correspondante en fonction de la température.
 L'absence d'élargissement du pic spéculaire lors de l'écart à la linéarité prouve que cet écart n'est pas lié à une fusion de surface.

CHAPITRE B.VI

TRANSITION C(2X2) --> P(4X1)

I - UN GAZ DE RÉSEAU EN SECONDE COUCHE

L'intensité du pic spéculaire, quelques soient les conditions d'incidence, présente un maximum à la complétion de la c(2x2). La perte de réflectivité du pic spéculaire après $\theta = 0.5$ (voir par exemple la figure 3.B.I) suggère a priori deux hypothèses : la plus immédiate peut-être consiste à penser que les atomes de plomb en excès par rapport à la c(2x2) s'insèrent au fur et à mesure dans cette structure et la désordonnent. L'autre hypothèse suppose que la c(2x2) se comporte juste après sa complétion comme un nouveau substrat, c'est-à-dire que les atomes s'adsorbent en gaz de réseau bidimensionnel en deuxième couche au dessus de la c(2x2).

Une étude préliminaire, réalisée sur le pic (-1,0) à température ambiante et au delà de $\theta = 0.5$ a permis de lever l'incertitude (thèse de J. M. Bertosio [4]). L'intensité de ce pic diminue sensiblement en fonction du taux de couverture, alors que sa largeur à mi-hauteur reste constante (figure 1.B.VI). Ceci implique que la taille des domaines cohérents de c(2x2) n'est pas affectée jusqu'à $\theta = 0.6$ à température ambiante. La chute d'intensité provient donc de l'écrantage de la c(2x2) par des atomes adsorbés en deuxième couche.

Au delà de $\theta = 0.6$, on observe une transition du premier ordre entre la structure c(2x2) et la structure p(4x1). Celle-ci est mise en évidence par une large étude angulaire des spectres compris entre le pic spéculaire et le pic (-2,0) de la c(2x2), dans une gamme de taux de couverture de $\theta = 0.6$ à 0.7 (figure 2.B.VI). A $\theta = 0.61$, le seul pic observé caractérise l'existence de la c(2x2) seule, bien que largement masquée par les atomes en excès par rapport à sa complétion, d'où la faible intensité du pic. L'apparition à $\theta = 0.63$ du pic (-1,0) de la p(4x1), alors que subsiste encore le pic (-2,0) de la c(2x2), démontre la coexistence des deux structures. L'absence des pics (-2,0) et (-3,0) de la p(4x1) permet en effet d'affirmer que ce dernier pic répond bien de la c(2x2) et n'est pas encore le pic (-4,0) de la p(4x1) qui se développe à plus hauts taux de couverture.

On a donc à un taux de couverture donné une incorporation soudaine des atomes de deuxième en première couche, initiant des transformations locales de structure c(2x2) en structure p(4x1) à partir de $\theta = 0.63$. Une question intéressante consiste à se demander si la température joue un rôle dans ce processus d'incorporation. Cette question semble d'autant

plus pertinente que l'on sait par d'autres expériences (voir Partie C) que la structure $p(4 \times 1)$ disparaît vers 400K au profit d'une structure incommensurable. En particulier se pose la question corollaire suivante : l'existence du gaz de réseau en deuxième couche dépend-t-il de l'existence ou non de la $p(4 \times 1)$?

II - INCORPORATION EN PREMIÈRE COUCHE EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE

C'est sur le pic $(-1/2, -1/2)$ propre à la $c(2 \times 2)$ que deux expériences ont été menées, à 323K et 393K, pour répondre à ces questions. En ce qui concerne la position du pic, liée à la taille des mailles diffractantes, le pic quitte la position $c(2 \times 2)$ à $\theta = 0.55$ pour $T_c = 393K$, et à $\theta = 0.57$ pour $T_c = 323K$ (figure 3.B.VI). L'incorporation des atomes mène à une diminution de la distance moyenne entre atomes c'est-à-dire à une compression latérale de la couche adsorbée. Parallèlement, l'augmentation de la largeur du pic s'effectue dès $\theta = 0.50$ pour le pic à 393K, contre $\theta = 0.60$ à 323K (figure 4.B.VI). Comme nous le pressentions, l'augmentation de la température du substrat, si l'on reste dans le domaine d'existence en température de la $p(4 \times 1)$, avance donc l'incorporation des atomes et en fait la transition de phase vers de plus faibles taux de couverture.

La figure 5.B.VI montre la transition à 398K entre la $c(2 \times 2)$ et une structure incommensurable, qui remplace donc la $p(4 \times 1)$ à cette température. Cette structure incommensurable est caractérisée par le décalage du pic de surstructure par rapport à la position du pic $(-1, 0)$ de la $p(4 \times 1)$. La température limite du domaine d'existence de la structure $p(4 \times 1)$ est donc légèrement inférieure à $T = 398K$.

En conclusion, après $\theta = 0.5$ les atomes de plomb s'adsorbent en seconde couche et forment un gaz de réseau au dessus de la $c(2 \times 2)$. Ces atomes s'incorporent ensuite à la première couche à un taux de couverture lié à la température, l'incorporation se produisant plus tôt à plus haute température. Il en résulte une transition du premier ordre entre la $c(2 \times 2)$ et la structure $p(4 \times 1)$ lorsque la température est inférieure à 393K, qui disparaît à plus haute température au profit d'une incorporation précoce des atomes en première couche, sans doute liée à la perte de commensurabilité de la $p(4 \times 1)$. Malgré la température élevée et l'inexistence de la structure $p(4 \times 1)$, les atomes s'adsorbent encore en seconde couche à 400 K jusqu'à environ $\theta = 0.55$.

Remarque sur la monochromaticité du faisceau d'hélium

En remarque tout-à-fait annexe, à l'occasion de cette étude le lecteur pourrait s'étonner de la différence de largeur du pic $(-1/2, -1/2)$ entre les deux expériences effectuées, en dessous de $\theta = 0.5$ où cette largeur est constante (figure 4.B.IV).

Exceptée la température qui a priori n'intervient pas ici, la différence entre les expériences provient essentiellement de l'angle d'incidence du faisceau, le pic étant de ce fait plus éloigné du pic spéculaire à 323K qu'à 393K. On a vu (voir section "Analyse de la largeur des pics de diffraction" dans la Partie A) que l'élargissement augmente avec la distance au pic spéculaire, en raison de la non-monochromaticité $\frac{\Delta E}{E}$ du faisceau incident. Si l'on attribue à celle-ci la différence de largeur observée, comme cela semble légitime, on a alors:

$$(\Delta\theta_{f2})^2 - (\Delta\theta_{f1})^2 = \left[\left(\frac{|\sin \theta_{i2} - \sin \theta_{f2}|}{\cos \theta_{f2}} \right)^2 - \left(\frac{|\sin \theta_{i1} - \sin \theta_{f1}|}{\cos \theta_{f1}} \right)^2 \right] \frac{\Delta E}{E}$$

$$\text{avec } \Delta k = |k| \cdot \cos \theta_f \cdot \Delta \theta_f$$

Le calcul littéral à partir de cette relation et des données expérimentales :

$$\text{pour } T = 393\text{K} : \Delta k_1 = 0.108 \text{ \AA}^{-1}, \theta_{i1} = 64^\circ, \theta_{f1} = 49.6^\circ$$

$$\text{pour } T = 323\text{K} : \Delta k_2 = 0.115 \text{ \AA}^{-1}, \theta_{i2} = 59^\circ, \theta_{f2} = 45.6^\circ$$

conduit à une valeur de $\frac{\Delta E}{E}$ de l'ordre de : $\frac{\Delta E}{E} \sim 3\%$

qui est bon accord avec les estimations précédentes réalisées dans notre laboratoire pour ce dispositif [4].

III - CONCLUSION

Au delà de $\theta = 0.5$, les atomes de plomb s'adsorbent en deuxième couche. Ils écrantent incidemment la structure $c(2 \times 2)$, ce qui provoque la chute d'intensité du pic spéculaire et des pics associés à cette structure.

A un certain taux de couverture lié à la température (et pour $T < 398$ K), les adatoms de plomb s'incorporent à la première couche en provoquant la transformation de certains domaines de $c(2 \times 2)$ en domaines de structure $p(4 \times 1)$, par une transition typiquement du premier ordre.

Enfin, à des températures proches de 400 K, la structure $p(4 \times 1)$ est remplacée a priori par une structure incommensurable, dont nous discuterons l'existence dans la Partie C.

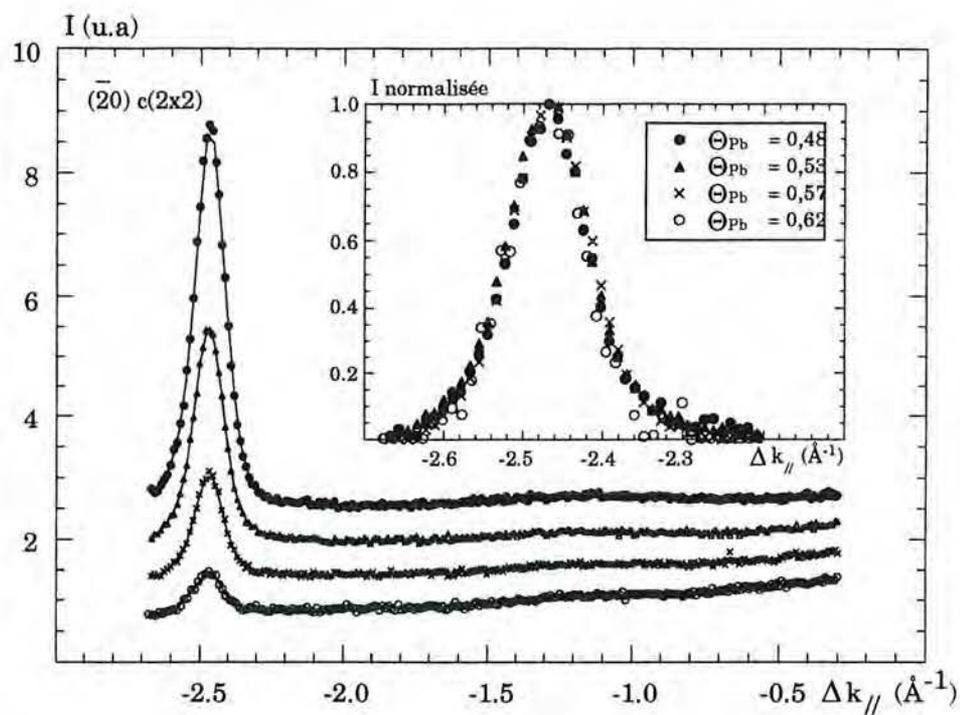


Figure 1.B.VI : Spectre du pic (-1,0) (indexé (-2,0) pour la structure c(2x2)) à différents taux de couverture.

Dans l'encart, la normalisation de l'intensité montre que la largeur ne varie pas alors que l'intensité décroît.

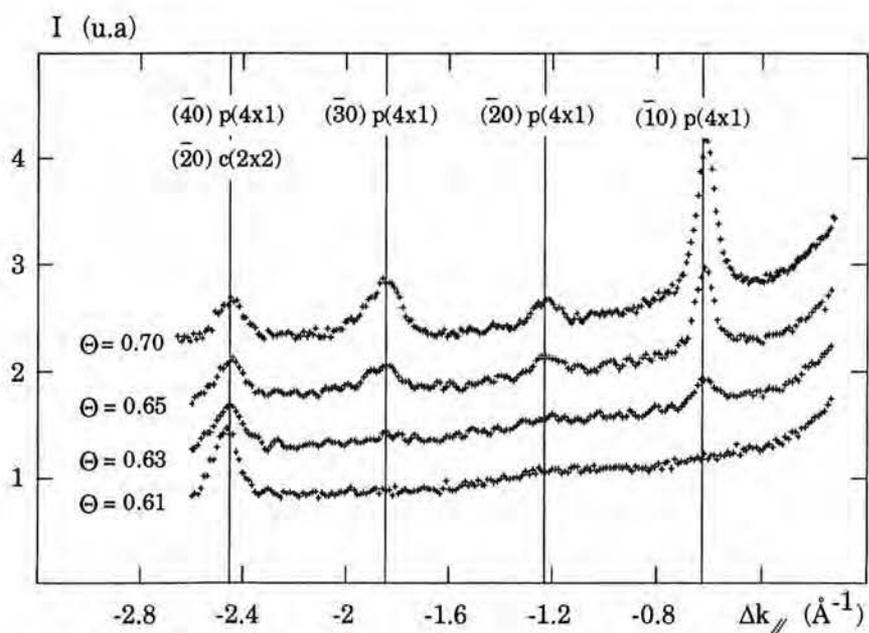


Figure 2.B.VI : Spectres montrant la transition entre les structures c(2x2) et p(4x1).

On observe la coexistence des 2 phases à $\theta = 0.63$.

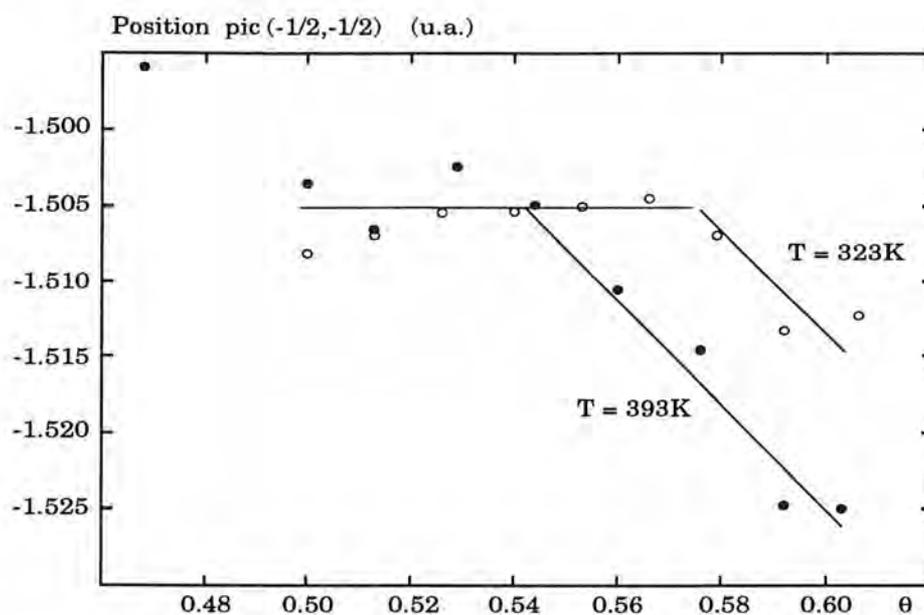


Figure 3.B.VI : Position du pic(-1/2, -1/2) en fonction du taux de couverture, à T = 323 K et T = 393 K.
L'incorporation des atomes en première couche se fait à taux de couverture moindre à plus haute température.

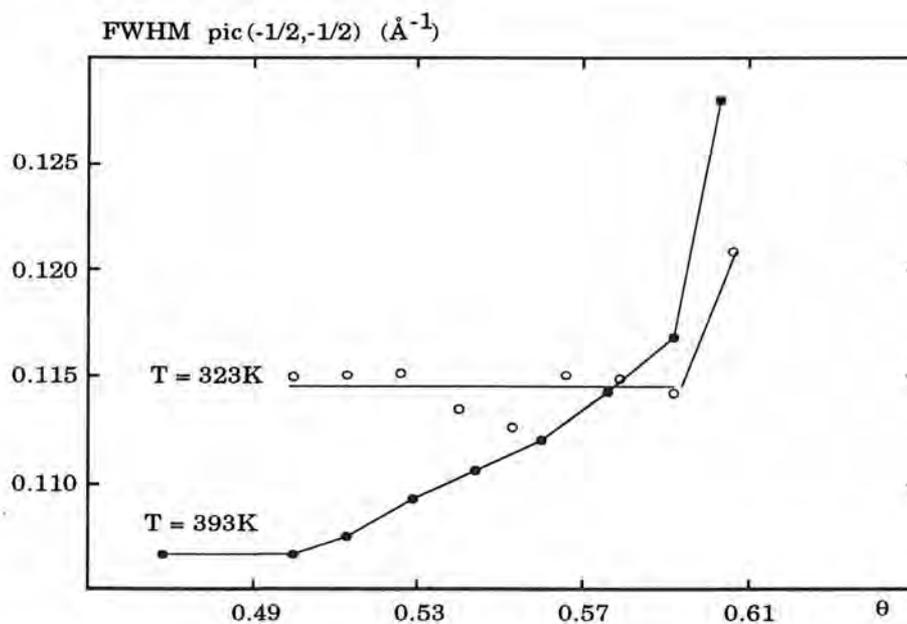


Figure 4.B.VI : Largeur du pic(-1/2,-1/2) en fonction du taux de couverture, à T = 323 K (et $\theta_i = 59^\circ$) et T = 393 K (et $\theta_i = 64^\circ$).

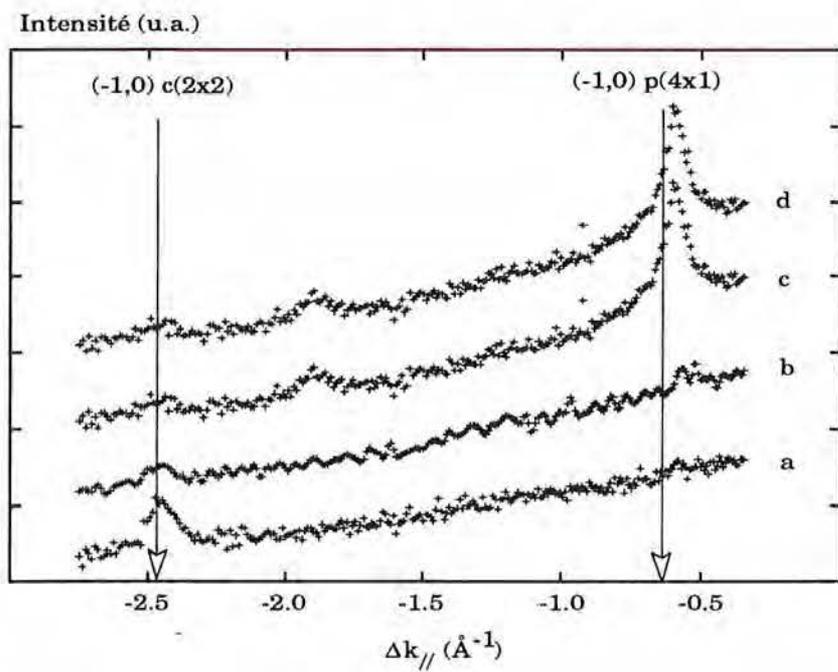


Figure 5.B.VI : Spectre à $T = 398$ K montrant la transition entre la structure $c(2 \times 2)$ et une structure incommensurable, à différents taux de couverture :

- a) $\theta = 0.60$
- b) $\theta = 0.65$
- c) $\theta = 0.71$
- d) $\theta = 0.74$

CHAPITRE B.VII

RESUME ET CONCLUSIONS DE LA PARTIE B

L'organisation des adatoms de plomb sur une surface de cuivre (110) a été étudiée, dans cette partie, de la surface nue à la disparition de la structure $c(2 \times 2)$ à un taux de couverture proche de $\theta = 0.6$.

A très bas taux de couverture, on observe deux régimes de gaz de réseau. Le premier, très court, s'étend de $\theta = 0$ à $\theta = 0.01$. Il correspond à une distribution des adatoms essentiellement sous forme d'atomes isolés. Le second s'étend de $\theta = 0.01$ jusqu'à environ $\theta = 0.2$. Les lois qui décrivent l'intensité du pic spéculaire dans cette région supposent l'association par attraction aux seconds voisins d'un certain nombre d'atomes, en dimères ou en petits polymères. Cette attraction aux seconds voisins se conjugue avec une répulsion aux premiers voisins, et le gaz de réseau correspondant préfigure la croissance de petits domaines de $c(2 \times 2)$ répartis sur les deux sous-réseaux de cette structure.

L'étude des pics $(-1,0)$ et $(-1,-1)$ montre toutefois que cette croissance par îlots ne se réalise pas avant $\theta = 0.2$, les adatoms étant jusqu'à ce taux de couverture totalement décorrélés dans la direction des canaux. Une croissance unidimensionnelle limitée à quelques atomes est cependant observée, l'existence d'objets diffractants allongés dans les directions diagonales ayant été montrée.

Entre $\theta = 0.2$ et $\theta = 0.37$, ces objets croissent et se regroupent dans la direction des canaux, de sorte que les parois légères marquant le changement de sous-réseaux entre deux domaines voisins forment globalement à $\theta = 0.37$ un réseau de parois orientées préférentiellement dans la direction $[1\bar{1}0]$.

De $\theta = 0.37$ à $\theta = 0.5$, les parois légères sont progressivement éliminées, ce qui permet la création de domaines de $c(2 \times 2)$ de plus en plus larges. A $\theta = 0.5$ la structure $c(2 \times 2)$ atteint sa complétion par disparition complète des parois, exceptée aux températures inférieures à 310 K pour lesquelles quelques problèmes de cinétique d'élimination des défauts résiduels ont été observés.

Au delà de $\theta = 0.5$, les atomes de plomb s'adsorbent en deuxième couche et s'incorporent à la première couche à un taux de couverture équivalent proche de $\theta = 0.6$, légèrement variable avec la température. Cette incorporation provoque à basses

températures ($T < 400$ K) une transition du premier ordre entre la structure $c(2 \times 2)$ et la structure $p(4 \times 1)$. A $T > 400$ K, la $p(4 \times 1)$ disparaît au profit d'une structure incommensurable.

La structure $c(2 \times 2)$ subit une transition ordre - désordre à 437 K. Cette transition présente plusieurs paramètres caractéristiques d'une transition d'Ising, bien que certaines réserves, notamment liées à l'encombrement du plomb sur la surface, nous empêchent de conclure catégoriquement dans ce sens.

Enfin, l'étude du facteur de Debye-Waller entre $\theta = 0$ et $\theta = 0.5$ confirme en particulier que le processus de formation de la structure $c(2 \times 2)$ débute véritablement vers $\theta = 0.37$. A plus bas taux de couverture, les atomes apparaissent inorganisés et suivent les modes de vibration thermique de la surface de cuivre nue. Par contre, dès $\theta = 0.37$, la couche adsorbée se comporte de ce point de vue comme la structure $c(2 \times 2)$ elle-même, et en fait pratiquement comme une surface de plomb (110).

Bibliographie de la PARTIE B

- [1] J.Henrion, G.E.Rhead : Surf.Sci.29 , 20 (1972).
- [2] A.Sepulveda, G.E.Rhead : Surf.Sci.66 , 436 (1977).
- [3] W.C.Marra, R.H.Fuoss, P.Eisenberger : Phys.Rev.Letters 49 N°16, 1169 (1982).
- [4] J.M. Bertosio : Thèse (1991)
- [5] S.Brennan, P.H.Fuoss, P.Eisenberger in : *The structure of surfaces* p.421 Edition: M.A Van Hove et S.Y.Tong. Berlin (1985).
- [6] B.Poelsema, R.Palmer, S.T.de Zwart, G.Comsa :Surf.Sci. 126, 641 (1983).
- [7] G.Comsa, B.Poelsema in *Scattering of Thermal Energy Atomes*, edited by G. Höhler, p 12 (Springer tracts in Modern Physics, Vol. 115, Berlin 1989).
- [8] A.Sanchez, S.Ferrer : Surf.Sci. 187 L.857 (1987).
- [9] A. Sanchez, S. Ferrer: Phys. Rev. B 39, n°9, 5778 (1989)
- [10] B.J. Hinch : Phys. Rev. B 38, n°8, 5260 (1988)
- [11] P.M. Horn, R.J. Birgenau, P. Heiney, E.M. Hammonds : Phys. Rev. Lett. 41, 961 (1978)
- [12] G.C. Wang, T.M. Lu : Phys. Rev. B 31, n° 9, 5918 (1985)
- [13] Wei Li, J.S. Lin, M. Karimi, G. Vidali : J. Vac. Sci. Technol. A9 (3), 1707 (1991)
- [14] I.F. Lyuksyutov, A.G. Ferodus, Zh. Eksp. Teor. Fiz. 80, 2511 (1981) [Sov. Phys. JETP 53, 1317 (1981)]
- [15] P. Piercy, H. Pfnür: Phys. Rev. Lett. 59, 1124 (1987)
- [16] J.B.Hasted in *Physics of atomic collisions* Londres - Butterworths (1964).
- [17] B.Poelsema, Z.T.de Zwart, G.Comsa : Phys.Rev.Letters 51 , 522 (1983).
- [18] B.Poelsema, K.Lenz, L.S.Brown, L.K.Verheij, G.Comsa : Surf.Sci.162, 1011 (1985).
- [19] K. Kern, R. David, R.L. Palmer, G. Comsa : Phys. Rev. Lett. 56, 620 (1985)

- [20] B. Poelsema, L.K. Verheij, G. Comsa : Phys. Rev. Lett. 49, 1731 (1982)
- [21] B. Poelsema, L.K. Verheij, G. Comsa : Surf. Sci. 152/153, 496 (1985)
- [22] A.Sanchez, J.Ibanez, R.Miranda, S.Ferrer : J.Appl.Phys.61 (3), 1239 (1987).
- [23] G.Comsa, B.Poelsema : Appl.Phys.A38, 153 (1985).
- [24] W. Höesler and W. Maritz : Surf. Sci 175, 63 (1986)
- [25] K.S. Liang, K.L. D'Amico, C.H. Lee, E.Y. Sheu : Phys. Rev. B65, 3025 (1990)
- [26] C. de Beauvais, D. Rouxel, B. Mutaftschiev, B. Bigeard : Surf. Sci. 272, 73 (1992)
- [27] G. Meyer, M. Michailov and M. Henzler : Surf. Sci. 189/190, 1091 (1987)
- [28] M.G. Barthès, G.E. Rhead : Surf. Sci. 80, 421 (1979)
- [29] M. Stolzenberg, I. Lyuksyutov, E. Bauer : Phys. Rev. B44, 12593 (1991)
- [30] J. Perreau, Thèse (Orsay) 1982 (non publiée)
- [31] G. Armand, J.R. Manson : Surf. Sci. 80, 532 (1979)
- [32] note (16) dans Wei Li, J.S. Kin, M. Karimi, C. Moses, G. Vidali : Applied Surf. Sci. 48/49, 160 (1991)
- [33] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin in *Solid State Physics* C.B.S. Publishing Asia LTD-HRW international Editions (1976)
- [34] P. Zeppenfeld, K. Kern, R. David, G. Comsa ; Phys. Rev. Lett 62, 63 (1988)
- [35] G. Armand, P. Zeppenfeld : Phys. Rev. B40, 5936 (1989)
- [36] B. Salanon, H.J. Ernst, F. Fabre, L. Barbier and J. Lapujoulade in *The structure of surfaces III* p 264, edited by S.Y. Tomg, M.A. Van Hove, K. Takayanagi, X.G. Xie, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (1991)
- [37] M. Schick in Progress in Surf. Sci. 11, 254 (1981)
- [38] J.W.M. Frenken, B.J. Hinch, J.P. Toennies and CH. Wöll, Phys. Rev. B41, 941 (1990)
- [39] J.W.M. Frenken, F. Houssen and J.F. Van der Veen, Phys. Rev. Lett 58, 401 (1987)
- [40] C. de Beauvais, D. Rouxel, B. Bigeard, B. Mutaftschiev : Phys. Rev. B 44, n°8 (1991)

- [41] E. Schweizer, B.N.J. Persson, M. Tüshaus, D Hoge, A.M. Bradshaw : Surf. Sci. 213, 49 (1989)
- [42] B.N.J. Persson, R. Ryberg : Phys. Rev. B 40, 10273 (1989)
- [43] P. Uvdal, P.-A. Karlsson, C. Nyberg, S. Andersson, N. Richardson : Surf. Sci. 202, 167 (1988)
- [44] R.J. Behm, K. Christmann, G.Ertl : Surf. Sci. 99, 320 (1980)
- [45] W. Moritz, R. Imbihl, R.J. Behm, G. Ertl, T. Matsushima : J. Chem. Phys 83, 1959 (1985)
- [46] S.K. Ma in *Modern Theory of Critical Phenomena* édité par W.A. Benjamin, Inc., Reading, Mass. (1976)
- [47] H.E. Stanley in *Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena*, Oxford, N.Y. (1971)
- [48] A.M. Lahee, J.R. Manson, J.P. Toennies, Ch. Wöll : Phys. Rev. Lett. 57, 471 (1986)
- [49] J.K. Sass, K. Bange, R. Döhl, E. Piltz, R. Unwin : Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 88, 354 (1984)
- [50] P.A.Thiel, T.E. Madey : Surf. Sci. Reports, vol 7, n°6-8, 309 (1987)
- [51] K. Bange, D.E.Grider, T.E. Madey, J.K. Sass : Surf. Sci. 137, 38 (1984)

PARTIE C

Région $p(4 \times 1)$ - $p(5 \times 1)$

Plan de la PARTIE C
LA TRANSITION $P(4X1) \rightarrow P(5X1)$

CHAPITRE C.I : INTRODUCTION	105
CHAPITRE C.II : EXPÉRIENCES A TEMPÉRATURES FIXÉES ET TAUX DE COUVERTURE VARIABLE	107
I - PREMIERS RÉSULTATS	107
I.1. Expériences à 323 K	107
I.2. Expériences à 348 K	108
I.3. Expériences à 373 K	108
II - PREMIÈRES INTERPRÉTATIONS	109
II.1. La construction de Farey	109
II.2. Problèmes de cinétique, d'homogénéité et d'équilibre	110
III - ANALYSE D'UNE EXPÉRIENCE DÉTAILLÉE : TRANSITION $P(4X1) \rightarrow P(5X1)$ A $T = 403$ K	111
III.1. Variation de position du pic	111
III.2. Évolution de la largeur et de l'intensité	112
III.3. Discussion	113
III.4. Comparaison avec les résultats de Liang	114
CHAPITRE C.III : EXPÉRIENCES A TEMPÉRATURE VARIABLE ET A TAUX DE COUVERTURE FIXÉ	116
I - PROCÉDURES	116
II - RÉSULTATS	117
II.1. Étude à température variable de la structure $p(4x1)$ à $\theta = 0.75$	117
II.2. Étude au taux de couverture $\theta = 0.766$	117
II.3. Étude au taux de couverture $\theta = 0.772$	118
II.4. Étude à température variable de la structure $p(9x1)$ à $\theta = 0.778$	118

II.5. Étude au taux de couverture $\theta = 0.785$	119
II.6. Étude au taux de couverture $\theta = 0.796$	119
III - DISCUSSION ET CONCLUSION	120
CHAPITRE C.IV : LE MODÈLE D'AUBRY	123
I - LE MODÈLE À UNE DIMENSION	123
II - LA RÉOLUTION PAR AUBRY	124
III - COMMENTAIRES SUR L'ESCALIER DU DIABLE	126
IV - CONCLUSIONS	129
CHAPITRE C.V : DIAGRAMME D'ÉQUILIBRE	132
I - LES TRANSITIONS DU PREMIER ORDRE	132
II - STABILITÉ DE LA STRUCTURE P(9X1)	133
III - ÉVOLUTION DE LA RÉGION P(4X1) --> P(5X1) AVEC LA TEMPÉRATURE	133
IV - LE "SAUT" DES STRUCTURES P(17X1) ET P(13X1) À BASSES TEMPÉRATURES	134
V - L'ESCALIER DU DIABLE EN TAUX DE COUVERTURE	135
VI - DEUX NIVEAUX DE STABILITÉ EN TEMPÉRATURE	135
CHAPITRE C.VI : RÉSUMÉ ET CONCLUSION DE LA PARTIE C	137

CHAPITRE C.I

INTRODUCTION

Les tout premiers travaux de notre équipe dans ce domaine, déjà cités dans la deuxième partie, ont été publiés dans Phys. Rev. B [1]. Ils sont exposés de façon plus détaillée dans la thèse de J.M. Bertosio [2].

Nous avons étudié la transition de la $p(4 \times 1)$ à la $p(5 \times 1)$, à température constante et taux de couverture θ variable, en contrôlant le temps de dépôt de plomb de la cellule de Knudsen. Les taux de couverture sont définis comme le rapport du nombre d'atomes de plomb sur le nombre de sites de cuivre. Ceci place la monocouche à $\theta = 0.8$, à la complétion de la $p(5 \times 1)$ qui compte quatre atomes par maille.

Le faisceau moléculaire étant dans le plan parallèle aux canaux (direction $[1\bar{1}0]$), les spectres de diffraction ont été analysés sur de larges angles incluant le spéculaire et s'étendant jusqu'au pic (2,0) de la structure $p(4 \times 1)$. L'étude a été réalisée à température ambiante, pour des taux de couverture variant de 0.65 à 0.80.

La figure 1.C.I présente les spectres obtenus. Au lieu d'une transition $p(4 \times 1)$ vers $p(5 \times 1)$, nous avons observés une transition du premier ordre entre la $p(4 \times 1)$ et une structure intermédiaire $p(9 \times 1)$ (figure 2.C.I), puis une transition apparemment continue de la $p(9 \times 1)$ à la $p(5 \times 1)$.

Une structure intermédiaire $p(9 \times 1)$

Pour expliquer la formation de la structure $p(9 \times 1)$, que ni Rhead et col. [3 et 4], ni Eisenberger et col. [5 et 6] n'avaient observé (cf. Partie B), on s'appuie sur le modèle de $p(4 \times 1)$ et $p(5 \times 1)$ donné aux figures 3.C.I a et b. Ces deux structures diffèrent l'une de l'autre par l'existence d'une paroi "légère" au sein de la maille de $p(4 \times 1)$. On passe de $p(4 \times 1)$ à $p(5 \times 1)$ par l'annihilation de cette paroi par glissement du réseau dans la direction $[001]$ perpendiculaire aux canaux.

Selon ce modèle, la structure $p(9 \times 1)$ correspondrait à l'élimination d'une paroi sur deux : la maille ainsi formée se composerait d'une maille $p(4 \times 1)$ suivie d'une maille $p(5 \times 1)$ dans la direction des canaux (figure 4.C.I).

Ce résultat suscite néanmoins quelques questions, et nous a amené à formuler des hypothèses. Nous remarquons tout d'abord l'asymétrie du mode de formation. Pourquoi une transition du premier ordre aboutissant à la $p(9 \times 1)$ et continue après la $p(9 \times 1)$ à température ambiante ?

D'autre part, Campbell et Clendening ont observé pour le système voisin Bi/Cu(110) une série de structures $p(n \times 1)$, avec $n=4, 5, 6$ et 7 [9]. L'existence même de la $p(9 \times 1)$ conduit à penser que l'élimination des parois légères est une élimination progressive, laquelle serait alors susceptible d'engendrer une série de structures commensurables $p(n \times 1)$, dont la $p(9 \times 1)$ ne serait qu'un exemple.

Il faut noter que ce modèle d'élimination progressive des parois contredit celui de Fuoss et Eisenberger [6] (figure 5.C.I). Ces auteurs décrivent la structure intermédiaire qu'ils ont observée entre $p(4 \times 1)$ et $p(5 \times 1)$ comme une structure incommensurable sans paroi.

L'hypothèse du "spin glass"

Enfin, Liang et col. publièrent parallèlement à nos premières études dans ce domaine un article s'intéressant au même système Pb/Cu(110), avec toutefois des techniques différentes de formation et d'observation [7]. Il s'agissait d'évaporer sous ultra-vide à hautes températures des couches épaisses de plomb, en contrôlant les taux de couverture par AES (spectroscopie d'électrons Auger), puis de redescendre à 60°C avant les observations. Les structures correspondantes étaient déterminées par rayons X à incidence rasante. Selon eux, les trois structures $p(4 \times 1)$ (curieusement identifiée comme une $p(12 \times 1)$), $p(9 \times 1)$ et $p(5 \times 1)$ apparaissent bien aux alentours du taux de couverture de leur complétion théorique, mais sont séparées par deux domaines de phase incommensurable ancrée ("spin glass"). À hautes températures, Liang et col. décrivent des phases incommensurables flottantes sur toute la gamme de taux couverture considérée, et proposent le diagramme des phases de toute cette région (figures 6.C.I, 7.C.I et 8.C.I).

Un tel résultat interdit en particulier toute transition du premier ordre entre $p(4 \times 1)$ et $p(9 \times 1)$, transition que nous avons pourtant clairement observée. Il interdit également par définition toute structure commensurable intermédiaire entre ces trois structures. Il y avait donc une claire contradiction de nos résultats expérimentaux comme de nos modèles de structures, tant avec Eisenberger et col. qu'avec Liang et col. C'est dans cette optique que fut entreprise l'exploration plus détaillée du domaine $p(4 \times 1)$ à $p(5 \times 1)$ à différentes températures.

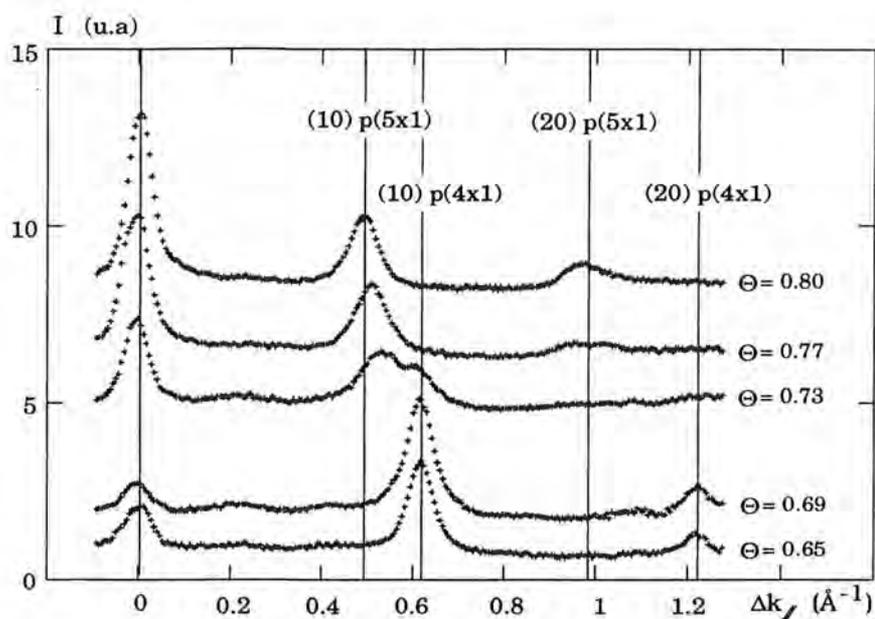


Figure 1.C.I : Spectre de diffraction à différents taux de couverture : transition entre les structures $p(4 \times 1)$ et $p(5 \times 1)$
 On note à $\theta = 0.73$ la coexistence de la $p(4 \times 1)$ avec une structure intermédiaire.

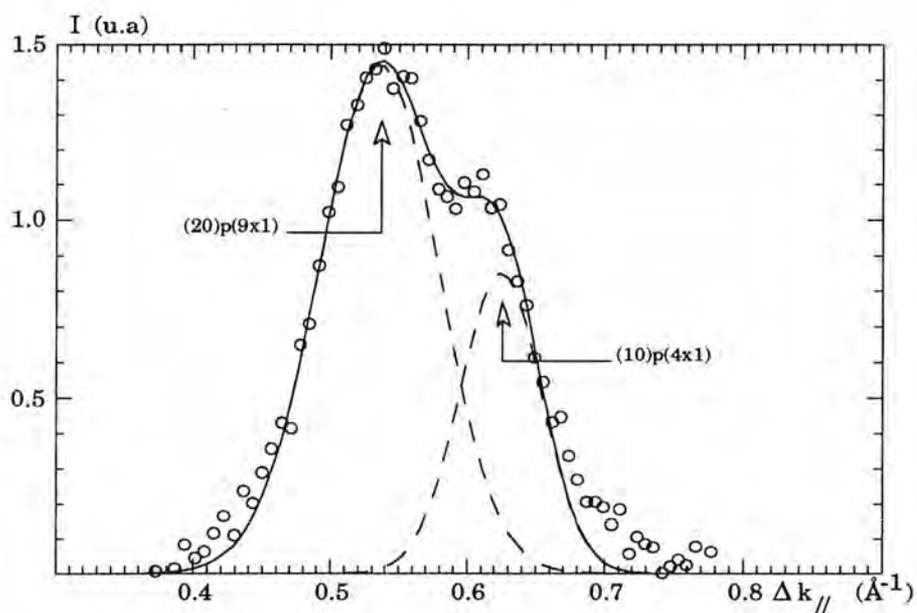


Figure 2.C.I : Décomposition par deux gaussiennes du spectre à $\theta = 0.73$.
 Les structures en présence sont les structures $p(4 \times 1)$ et $p(9 \times 1)$.

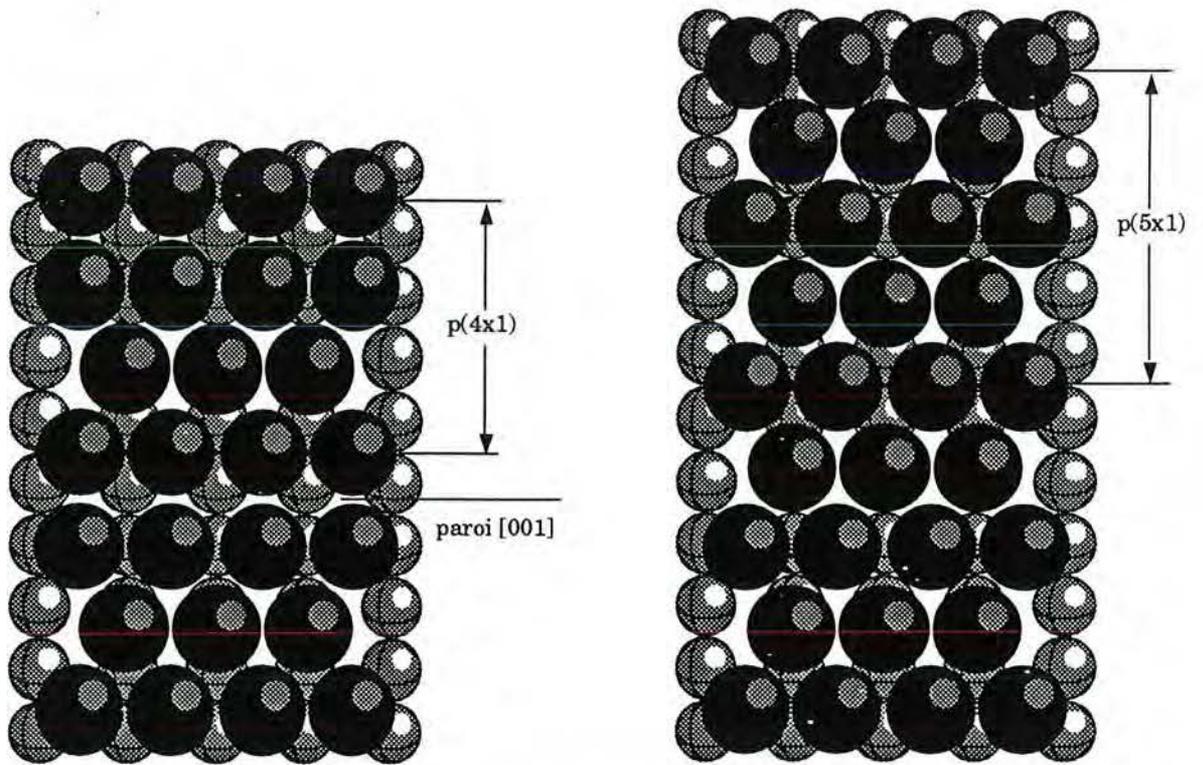


Figure 3.C.I : Modèle proposé pour décrire les structures $p(4 \times 1)$ et $p(5 \times 1)$. La structure $p(5 \times 1)$ est quasi hexagonale compacte, et la structure $p(4 \times 1)$ présente des parois légères supplémentaires dans la direction perpendiculaire aux canaux.

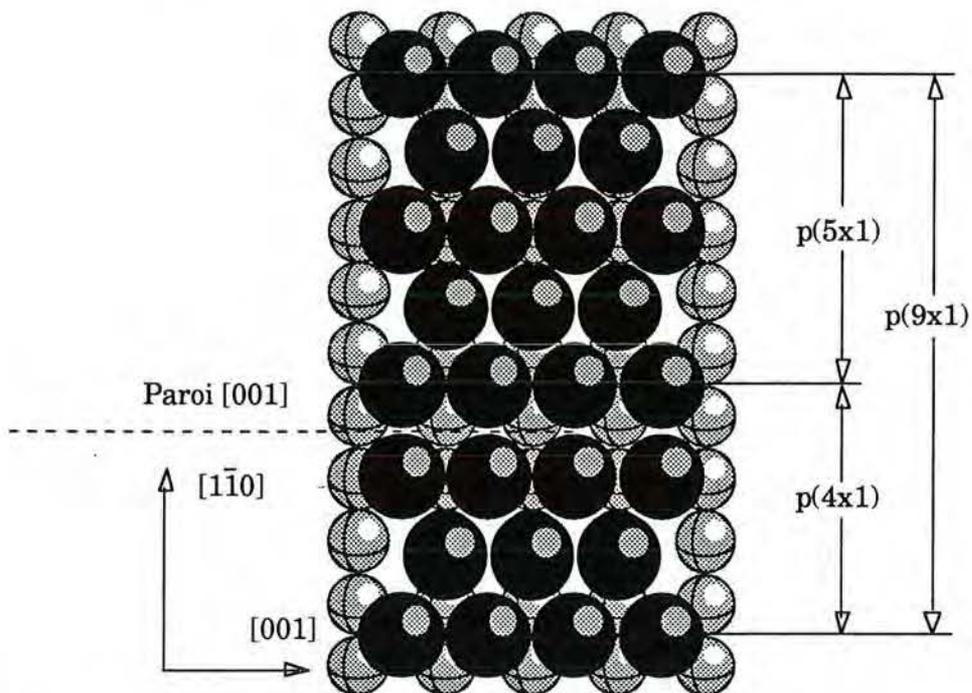


Figure 4.C.I : Modèle proposé pour décrire la structure $p(9 \times 1)$. La maille de cette structure se compose d'une maille de $p(4 \times 1)$ et d'une maille de $p(5 \times 1)$.

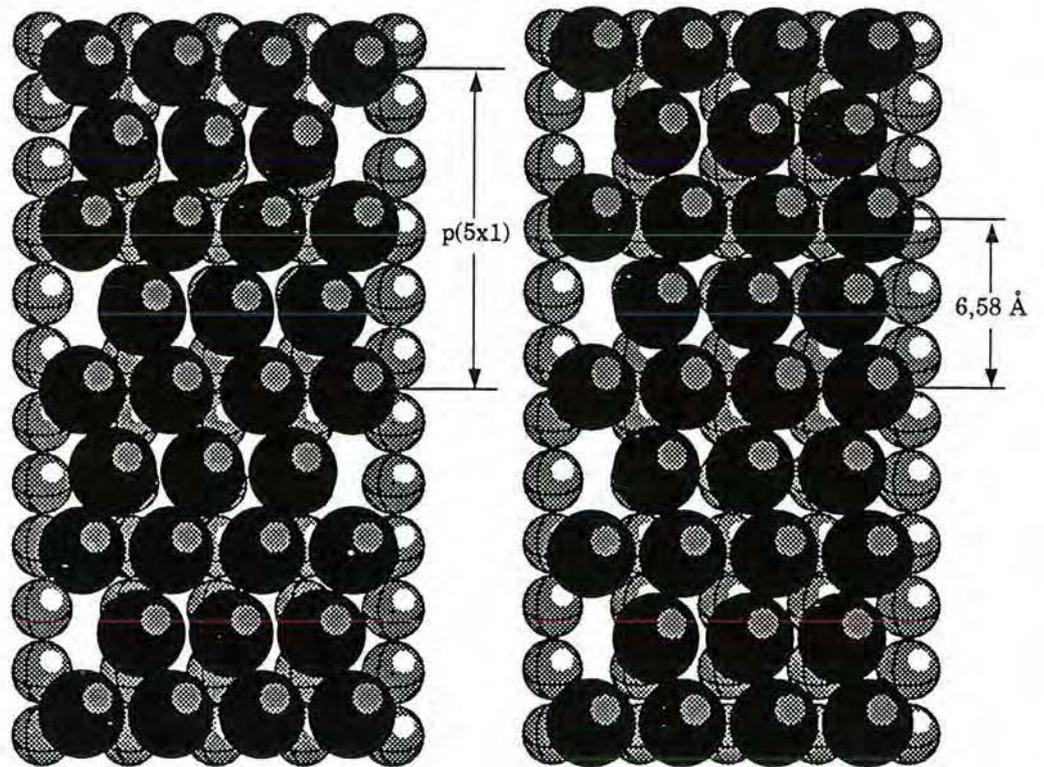


Figure 5.C.I : Structures $p(5 \times 1)$ et incommensurable proposées par Fuoss et Eisenberger [5].

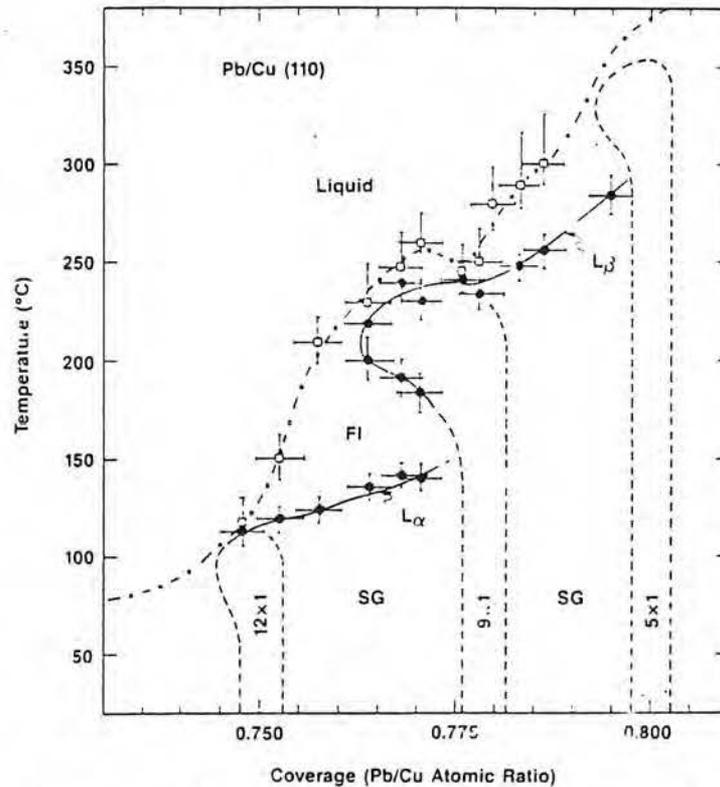


Figure 6.C.I : Diagramme des phases : température en fonction du taux de couverture du système Pb/Cu(110) près de la monocouche, proposé par Liang et col. [7].

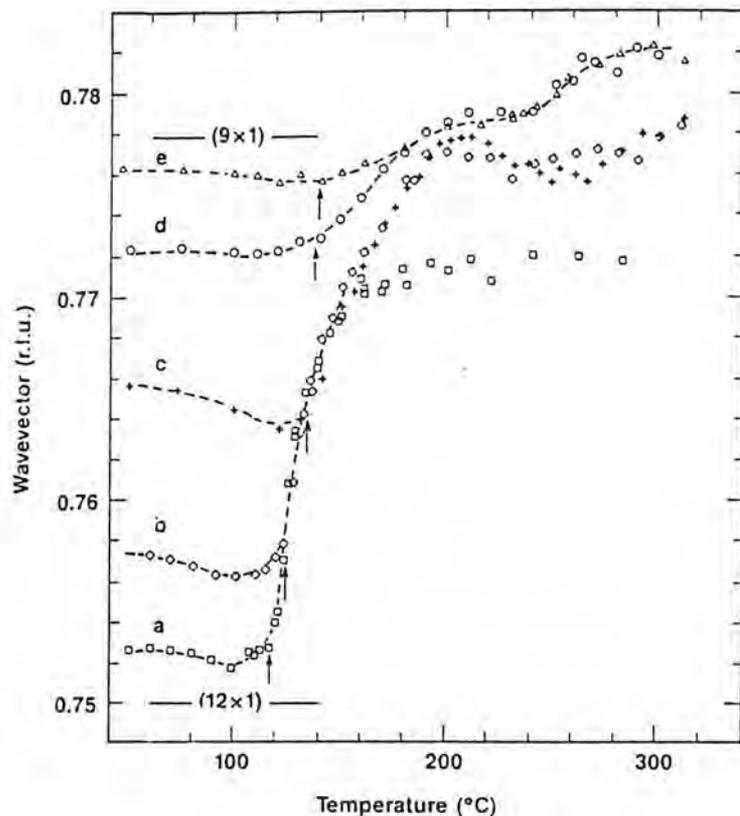


Figure 7.C.I : Position du pic (vecteur d'onde de la réflexion principale) en fonction de la température, d'après Liang et col. [7].

Cette position est exprimée en unités de taux de couverture, les θ correspondant aux courbes étant : (a) 0.753, (b) 0.757, (c) 0.764, (d) 0.768, (e) 0.771.

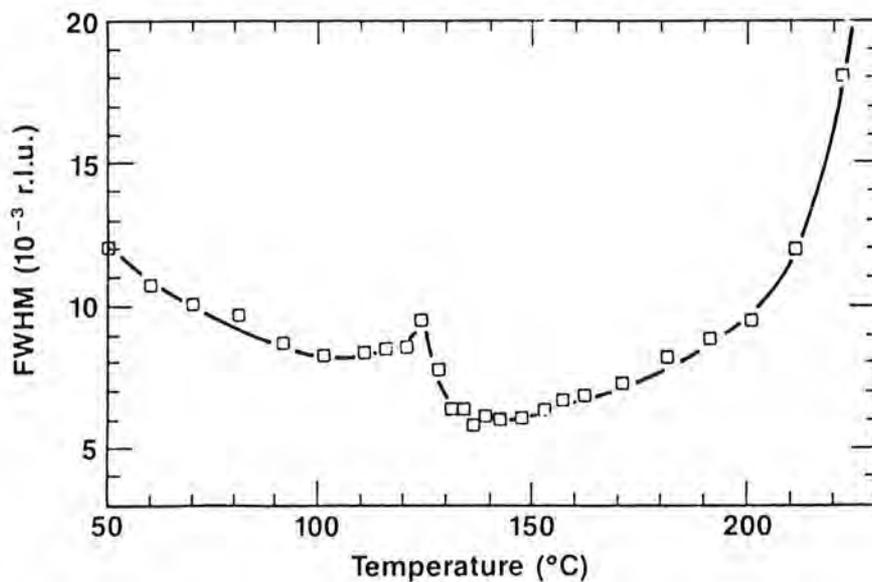


Figure 8.C.I : Evolution de la largeur du pic de la courbe (b) (de la figure 7.I) avec la température (Liang et col. [7]).

CHAPITRE C.II

EXPÉRIENCES À TEMPÉRATURES FIXÉES ET TAUX DE COUVERTURE VARIABLE

I. PREMIERS RÉSULTATS

Les résultats de ces expériences ont fait l'objet d'une publication dans *Surface Science* [8].

Nous présentons dans cette section l'étude de la région $p(4 \times 1)/p(5 \times 1)$ à température constante et taux de couverture variable, pour des températures de 323 K, 348 K, 373 K et 403 K. Avec un incrément plus fin sur le taux de couverture (environ 0.01 monocouche), nous avons enregistré le spectre de diffraction évoluant entre les pics (1,0) des structures $p(4 \times 1)$ et $p(5 \times 1)$. Les pics (2,0) de la structure $p(9 \times 1)$ ou (3,0) des structures $p(13 \times 1)$ et $p(14 \times 1)$ apparaissent en effet à des positions angulaires intermédiaires entre ces deux pics. L'angle d'incidence du faisceau par rapport à la normale est de 65° pour toutes les mesures.

La méthode d'analyse est la décomposition du spectre en une ou plusieurs courbes gaussiennes, dont on laisse libre les trois paramètres: la position, l'intensité et la largeur à mi-hauteur. C'est donc le spectre qui fixe les caractéristiques de la ou des gaussiennes, dont les positions sont a posteriori comparées aux positions caractéristiques des pics de structures. L'utilisation des gaussiennes dans l'ajustement des spectres est justifiée par la forme du signal diffracté par la surface (voir section "Analyse de la largeur des pics" in Partie A).

Toutes ces expériences montrent l'existence d'un certain nombre de structures commensurables qui coexistent avec la $p(4 \times 1)$ (à $T= 323$ K, 348 K et 373 K) ou qui se succèdent en fonction du taux de couverture ($T= 403$ K).

I.1 Expériences à 323 K

A 323 K, la séquence des structures rejoint celle observée à température ambiante, à savoir $p(4 \times 1) \rightarrow p(9 \times 1) \rightarrow p(5 \times 1)$ (figure 1.C.II). Comme précédemment, la transition $p(4 \times 1) \rightarrow p(9 \times 1)$ est du premier ordre (figure 2.C.II), tandis que la transition $p(9 \times 1) \rightarrow p(5 \times 1)$ semble continue (le spectre est ajusté par une gaussienne unique se déplaçant continûment entre les deux positions). Cependant, contrairement à l'expérience à température ambiante, la présence supplémentaire d'une structure $p(13 \times 1)$ est clairement observée en coexistence

avec la $p(4x1)$ (figure 3.C.II). Cette structure cède le pas à la $p(9x1)$ après une courte période de triple coexistence (figure 4.C.II). Le diagramme de la figure 5.C.II donne l'évolution de la position de chacune des gaussiennes de décomposition en fonction du taux de couverture. On y retrouve les trois phases mentionnées ci-dessus avec leur domaine d'existence, et on observe la variation continue du paramètre jusqu'à la complétion de la $p(5x1)$ apparaissant à $\theta = 0.825$.

L2 Expériences à 348 K

A 348 K (figure 6.C.II), outre la $p(4x1)$ et la $p(5x1)$, quatre autres structures apparaissent: $p(13x1)$, $p(9x1)$, $p(14x1)$ et $p(19x1)$. La $p(13x1)$ présente une transition du premier ordre avec la $p(4x1)$ (figure 7.C.II). Cependant la $p(14x1)$ et la $p(19x1)$ apparaissent en triple coexistence, respectivement avec la $p(13x1)$ et la $p(9x1)$ (figure 8.C.II), et avec la $p(9x1)$ et la $p(14x1)$ (figure 9.C.II).

Ces deux nouvelles structures, $p(14x1)$ et $p(19x1)$ sont pour l'instant hypothétiques dans la mesure où l'on se base pour affirmer leur existence sur des spectres triples. Cependant deux arguments nous incite à penser qu'une décomposition en trois pics est nécessaire et légitime : d'abord l'asymétrie du spectre qui ne permet pas de l'ajuster de façon satisfaisante par une ou deux gaussiennes, ensuite la présence non-ambigüe des deux autres structures, qui fixe la position de la troisième gaussienne. La figure 10.C.II donne la position des pics de déconvolution.

L3 Expériences à 373 K

A 373 K (figure 11.C.II), les spectres obtenus ne mettent que deux structures en évidence avant la $p(5x1)$ (figure 12.C.II). La structure en coexistence avec la $p(4x1)$ est déterminée comme la structure $p(17x1)$ avec une bonne certitude issue de l'exacte position des deux gaussiennes par rapport à la position des structures théoriques (figure 13.C.II). La transition de la $p(17x1)$ à la $p(5x1)$ est apparemment continue.

Notre manque d'affirmation sur la continuité des transitions provient du fait que l'incrément en taux de couverture est encore trop important pour que nous soyons sûrs de ne pas ignorer des phénomènes plus discrets que ceux déjà observés.

De la présence simultanée de plus de deux structures résultent deux conclusions: d'une part qu'une couche homogène en densité est très difficile à obtenir, en tout cas à basses températures (323 K et 348 K), la présence des trois phases étant la signature de cette inhomogénéité. D'autre part, que ces structures commensurables ont une tendance naturelle à exister même si elles ne traduisent ici qu'un écart local de densité.

En résumé, pour ces trois températures, nous avons une coexistence de la structure $p(4 \times 1)$ avec une structure commensurable plus dense ($p(17 \times 1)$, $p(13 \times 1)$ ou $p(9 \times 1)$), puis à taux de couverture supérieur une transition apparemment continue jusqu'à la $p(5 \times 1)$ (à partir de la $p(9 \times 1)$ à 323 K, de la $p(19 \times 1)$ à 348 K, et de la $p(17 \times 1)$ à 373 K). Nous avons de plus observé deux structures supplémentaires ($p(14 \times 1)$ et $p(19 \times 1)$) dans des conditions particulières de densité inhomogène.

II - PREMIÈRES INTERPRÉTATIONS

II.1. La construction de Farey

Cette profusion de phases commensurables entre la $p(4 \times 1)$ et la $p(5 \times 1)$, là où Fuoss et Eisenberger ne voyaient qu'une phase incommensurable flottante, et Liang et col. une $p(9 \times 1)$ bordée de spin glass, à de quoi surprendre. Pourtant, suivant nos modèles de structures et de formation de la $p(5 \times 1)$ à partir de la $p(4 \times 1)$, ces résultats trouvent une interprétation relativement simple et étaient, dans une certaine mesure, attendus.

De même que la structure $p(9 \times 1)$ peut être décrite comme une alternance de mailles $p(4 \times 1)$ et $p(5 \times 1)$, ces dernières étant des mailles $p(4 \times 1)$ où la "paroi légère" a disparu, de même les structures $p(17 \times 1)$, $p(13 \times 1)$, $p(14 \times 1)$ et $p(19 \times 1)$ si elles existent auraient une maille composée respectivement de 3 $p(4 \times 1)$ + 1 $p(5 \times 1)$, 2 $p(4 \times 1)$ + 1 $p(5 \times 1)$, 1 $p(4 \times 1)$ + 2 $p(5 \times 1)$ et 1 $p(4 \times 1)$ + 3 $p(5 \times 1)$ (figure 14.C.II).

L'élimination progressive et homogène des parois des domaines conduit donc par étapes à une série de phases commensurables:

$$p(4 \times 1) \dots p(17 \times 1), p(13 \times 1), p(9 \times 1), p(14 \times 1), p(19 \times 1) \dots p(5 \times 1)$$

Cette série semble se diviser physiquement en deux parties: les structures de maille $n p(4 \times 1) + 1 p(5 \times 1)$ et celles de maille $1 p(4 \times 1) + m p(5 \times 1)$, n et m entiers = 0, 1, 2, 3 ... Ces équations peuvent se mettre sous la formulation générale:

$$n p(4 \times 1) + m p(5 \times 1) \quad \text{avec } n=1 \text{ ou } m=1 \text{ (n et m entiers)}$$

Mathématiquement, cette série est donnée par la construction de Farey appliquée entre $3/4$ et $4/5$. Cette construction donne la succession ordonnée des rationnels entre les deux bornes choisies. Elle s'obtient en ajoutant pour chaque terme les numérateurs et dénominateurs des deux rationnels simples qui l'encadrent (figure 15.C.II). Ses premières lignes, portant les rationnels les plus simples, correspondent aux structures que nous avons observées (en noir sur la figure).

Remarquons que les dénominateurs donnent directement la taille de la maille de la structure en nombre de sites, et les numérateurs le nombre d'atomes dans cette maille.

Ces rationnels sont donc exactement les taux de couverture de complétion des différentes structures.

Un autre élément de réflexion concerne les structures éphémères $p(14 \times 1)$ et $p(19 \times 1)$, que l'on n'a pas observé, jusqu'à présent, en dehors d'une situation de densité inhomogène. Une des raisons pour lesquelles nous pouvons envisager leur existence à l'équilibre est leur présence dans la construction de Farey, qui illustre la symétrie supposée par rapport à la $p(9 \times 1)$ du régime de formation des structures commensurables.

II.2. Problèmes de cinétique, d'homogénéité et d'équilibre

En suivant notre modèle de formation précédemment décrit nous avons accès à la densité de la maille et donc au taux de couverture théorique à la complétion. Le tableau 1.C.II donne pour chacune de ces structures le taux de couverture de complétion, ainsi que la dimension de la maille dans la direction des canaux, le nombre d'atomes par maille, le type de pic observé et enfin la variation de la composante parallèle à la surface du vecteur d'onde incident, c'est-à-dire la position du pic en unités Δk (\AA^{-1}).

On peut remarquer que les taux de complétion apparente des structures présentent souvent un écart au taux théorique. Cette complétion se produit parfois en avance, et parfois avec retard, rendant compte dans les deux cas de problème d'équilibre de phase (figures 5.C.II, 10.C.II et 13.C.II).

Dans le premier cas, à la complétion théorique, la structure est déjà en coexistence avec sa suivante, ou a même déjà disparu à son profit. Ce premier effet peut s'expliquer simplement par la présence des parois légères dans la structure: la croissance par îlots bidimensionnels engendre en effet la formation d'un grand nombre de joints de grains qui peuvent réduire considérablement la densité moyenne de la couche. Dans ces conditions, un accroissement local de densité suffit à initier au sein d'un îlot la transformation vers la structure suivante, alors que le taux de couverture moyen de la couche reste inférieur au taux de complétion théorique de la première structure.

D'autre part, un retard cinétique se fait sentir lorsque l'on approche la monocouche, c'est-à-dire lorsque la surface de plomb tend vers sa densité maximale. L'augmentation de la température du substrat permet cependant de s'affranchir de ce retard cinétique. Ainsi, si le pic de la $p(5 \times 1)$ apparaît en position à 0.825 à 323 K, il est présent à 0.809 à 348 K et même à 0.797 à 373 K.

La présence simultanée de trois structures procède globalement des mêmes causes. L'homogénéité imparfaite en densité d'une surface de 30 mm^2 , et les variations de couverture très faibles d'une structure à l'autre, par exemple 0.019 entre la $p(4 \times 1)$ et la $p(13 \times 1)$, ou 0.008 entre la $p(13 \times 1)$ et la $p(9 \times 1)$, peuvent aisément expliquer leur coexistence.

Mise en évidence des défauts résiduels à la monocouche

Une expérience supplémentaire illustre le problème des défauts résiduels à la monocouche [2]. A partir d'une structure formée à température ambiante, à un taux de couverture légèrement supérieur à 0.8, on réalise un recuit progressif en suivant l'évolution de l'intensité et de la largeur du pic de diffraction. L'évolution du logarithme de l'intensité est marquée par un décrochement de la courbe à 350K, après une décroissance linéaire classique conforme au modèle de Debye-Waller (figure 16.C.II). La largeur pour sa part connaît une nette diminution à cette température critique de 350K, et ce nouveau profil est conservé définitivement à hautes ou basses températures (figure 17.C.II). Ces résultats indiquent clairement une augmentation de la taille des domaines cohérents à 350 K, une température activant la cinétique d'élimination des parois ou d'autres défauts structuraux.

Notons que la présence éventuelle d'un léger gradient de densité, dû au dépôt, ou de température, dû au mode de chauffage de l'échantillon, ne remet pas en cause l'existence des transitions du premier ordre observées. Un effet sensible de tels gradients impliquerait en effet la présence de toutes les structures intermédiaires entre les deux structures considérées. Par exemple, à température ambiante, la coexistence de la $p(4 \times 1)$ et de la $p(9 \times 1)$ devrait être assortie de la présence de la $p(17 \times 1)$, de la $p(13 \times 1)$ ainsi que d'autres structures de plus grandes mailles et de densité intermédiaire, ce qui n'est pas le cas.

En conclusion, nous avons vu apparaître en fonction de la température différentes phases commensurables de grandes périodicités en coexistence avec la $p(4 \times 1)$, notamment les structures $p(9 \times 1)$, $p(13 \times 1)$ et $p(17 \times 1)$. Pour des densités supérieures à celle de la $p(9 \times 1)$, nous supposons l'existence de deux autres phases commensurables ($p(14 \times 1)$ et $p(19 \times 1)$). Conscients des problèmes de cinétique et d'homogénéité liés à ces expériences, qui semblent en partie se résoudre à plus haute température (voir le taux de complétion de la $p(5 \times 1)$), nous avons réalisé une étude à 403K, avec une précision encore accrue (de l'ordre de 0.003 monocouche entre chaque point).

III. ANALYSE D'UNE EXPÉRIENCE DÉTAILLÉE : TRANSITION $p(4 \times 1) \rightarrow p(5 \times 1)$ À $T=403K$

Contrairement aux expériences à plus basses températures, les spectres obtenus entre $\theta = 0.75$ et 0.8 se composent d'un seul pic. Toutes les phases commensurables observées sont donc séparées par des transitions apparemment continues.

III.1 Variation de position du pic

La variation de position du pic en fonction du taux de couverture, présentée figure 18.C.II, montre un comportement en escalier, chaque marche étant séparée par des variations continues du paramètre. Ces marches correspondent à autant de structures : les

structures $p(13 \times 1)$, $p(9 \times 1)$ et $p(14 \times 1)$ sont clairement identifiées. La largeur et l'intensité du pic présente l'une et l'autre des oscillations sensibles, à peu près en opposition de phase (figures 19.C.II et 20.C.II).

La droite théorique représente une variation linéaire de la position, équivalente au paramètre de maille, c'est-à-dire une variation de ce paramètre proportionnelle à la densité (donc sans "accrochage" à certaines structures). Elle suit alors la loi:

$$k_{//} = (1 - \theta)k_0 \text{ avec } k_0 = \frac{2\pi}{2,55}$$

Deux types de régions

On observe ainsi deux types de régions. D'abord une région où le paramètre varie continûment en suivant fidèlement la droite théorique : l'augmentation de densité amène un étirement progressif de la maille de façon homogène sur toute la surface. Ensuite des régions d'accrochage sur des structures commensurables, où le paramètre n'évolue plus sur certaines plages de taux de couverture. En particulier, la région $p(13 \times 1)$: $0.75 < \theta < 0.760$. la région $p(9 \times 1)$: $0.77 < \theta < 0.778$ et la région $p(14 \times 1)$: $0.785 < \theta < 0.795$.

III.2. Evolution de la largeur et de l'intensité

Des oscillations sont clairement visibles sur les figures de l'évolution de la largeur et de l'intensité. Les maxima de l'intensité correspondent en première approximation aux minima de largeur du pic (figures 19.C.II et 20.C.II).

L'hypothèse courante est que les phases bien définies cristallographiquement ont des pics de largeur moindre à une température donnée que les phases avec défauts structuraux, hors équilibre. Dans notre cas, ce raisonnement nous conduit à supposer que les régions de minimum de largeur : $0.75 < \theta < 0.76$ et $0.772 < \theta < 0.788$ correspondent aux phases les mieux construites, c'est-à-dire les plus proches d'une configuration d'équilibre. Ces régions sont les domaines d'existence de la $p(13 \times 1)$ et de la $p(9 \times 1)$, ainsi que la région où le paramètre suit la droite théorique jusqu'à la complétion de la $p(14 \times 1)$ incluse.

A contrario, la région de transition entre la $p(13 \times 1)$ et la $p(9 \times 1)$ et la région post-complétion de la $p(14 \times 1)$ jusqu'à $\theta = 0.8$ correspondent à des phases hors-équilibre.

L'étude des intensités conduit aux mêmes conclusions, à savoir que les phases les mieux construites et les plus stables, correspondant aux maximum d'intensité, sont la structure $p(13 \times 1)$ la plus dense, à $\theta = 0.759$, et la structure $p(14 \times 1)$ à sa complétion à $\theta = 0.785$.

Notons qu'à $\theta = 0.801$, la position du pic est assez éloignée de la position du pic de la $p(5 \times 1)$. Un chauffage du substrat à 400K suivi d'une descente lente en température permet

d'obtenir précisément cette position. Ceci démontre la remarquable précision obtenue sur le taux de couverture, inférieure à $\theta = 0.001$. Ceci signifie aussi que malgré un dépôt très progressif et une température de 403K, la phase observée n'est pas à l'équilibre pour tous les taux de couverture.

On vérifie naturellement que le pic en position $p(5 \times 1)$, après chauffage, est remarquablement étroit et intense, et qu'il est bien comparable, par ces deux paramètres, aux pics des structures dont nous avons conclu à la stabilité.

III.3. Discussion

Selon notre hypothèse, la région de couverture entre la $p(4 \times 1)$ et la $p(5 \times 1)$ est constituée d'un mélange (homogène ou non selon les cas) de mailles $p(4 \times 1)$ et $p(5 \times 1)$. D'une manière générale, la formation de structures intermédiaires conduit à la création sur la surface de bandes alternées de mailles de $p(4 \times 1)$ et de $p(5 \times 1)$ allongées dans la direction perpendiculaire aux canaux. Les bandes de $p(5 \times 1)$ constituent à notre sens les zones stables des structures de longue maille (en fait des zones denses qu'on pourrait qualifier de "parois lourdes"). C'est la transformation périodique des bandes de $p(4 \times 1)$, contenant des parois légères permettant un glissement facile à l'intérieur de la maille, qui gouverne la formation des structures intermédiaires.

De ce point de vue, on comprend mieux la place charnière de la structure $p(9 \times 1)$: les structures commensurables moins denses contiennent une majorité de mailles $p(4 \times 1)$, et ont donc moins de difficultés de formation que les structures commensurables plus denses dans lesquelles dominant les mailles $p(5 \times 1)$. L'explication physique de cette relation entre la configuration de la maille et sa facilité de transformation est sans doute à rechercher en liaison avec l'évolution du champ élastique de la surstructure. Toute rupture de densité (d'une maille $p(5 \times 1)$ à une maille $p(4 \times 1)$ par exemple) donne lieu en effet à une variation du champ élastique, dont l'amplitude est fonction de la périodicité des ruptures (ici de la périodicité des mailles $p(5 \times 1)$).

Notre interprétation portant sur l'alternance de bandes $p(4 \times 1)$ et $p(5 \times 1)$ rejoint le commentaire de Liang et coll. concernant les différences de température de transition de phase qu'ils observent de part et d'autre de la $p(9 \times 1)$. Ces auteurs expliquent ces différences par l'existence de deux types de parois : des parois légères avant la $p(9 \times 1)$ et lourdes après sa complétion.

Le fait que des structures contenant une seule maille $p(5 \times 1)$ et dont la maille élémentaire augmente de dimension soient favorisées quand la température augmente ($p(9 \times 1)$ apparaissant à 323K, $p(13 \times 1)$ à 348K, $p(17 \times 1)$ à 373K) est en accord avec l'idée d'une interaction répulsive entre parois lourdes, c'est-à-dire entre les bandes de $p(5 \times 1)$,

interaction qui serait activée thermiquement. Plusieurs auteurs qui ont étudié ces interactions répulsives à longues portées ont en effet décrit des fluctuations de distance entre parois augmentant avec la température [10, 11, 12].

Natures des transitions continues

Une question qui reste posée est la nature des transitions continues, en gardant à l'esprit que les structures commensurables obtenues appartiennent aux premières lignes de la construction de Farey.

Suivant notre modèle, ces transitions correspondent à un arrangement non homogène, quasi-aléatoire des mailles $p(4 \times 1)$ et $p(5 \times 1)$. Le choix d'une étape commensurable plutôt qu'une transition continue paraît rencontrer deux types de problèmes. Le premier est un problème de cinétique, en particulier à basses températures et pour des taux de couverture en général supérieurs à la $p(9 \times 1)$. Ce problème est présent dans les transitions continues entre $p(9 \times 1)$ et $p(5 \times 1)$ à 323K, entre $p(19 \times 1)$ et $p(5 \times 1)$ à 348K et entre $p(17 \times 1)$ et $p(5 \times 1)$ à 373K. On s'en affranchit partiellement à 403K, température pour laquelle les phases sont plus homogènes.

L'autre problème qui subsiste à 403K est plus ponctuel et est inhérent au mode de formation des structures commensurables lié à la construction de Farey : lorsque toutes les structures peuvent cinétiquement apparaître, seules celles de plus courte périodicité sont stabilisées de part et d'autre de leur complétion, c'est-à-dire peuvent exister sur une certaine plage de taux de couverture. Par exemple, dans l'expérience à 403K, la structure intermédiaire qui n'apparaît pas entre la $p(9 \times 1)$ et la $p(14 \times 1)$ aurait été la $p(23 \times 1)$, de maille trop longue pour être stabilisée "durablement". La transition entre ces deux structures apparaît donc continue.

Remarquons que ce dernier point se traduit expérimentalement par le fait que seules les structures de mailles $1 p(4 \times 1) + n p(5 \times 1)$ ou $m p(4 \times 1) + 1 p(5 \times 1)$, qui ont les mailles les plus courtes, sont formées. Ainsi par rapport à la construction de Farey, seules les structures de bout de lignes, "l'enveloppe" en quelque sorte de la construction, apparaissent effectivement (figure 15.C.II). Ceci est une autre manière de commenter l'absence expérimentale des structures $p(22 \times 1)$ et $p(23 \times 1)$.

III.4. Comparaison avec les résultats de Liang

Contrairement à Liang et coll., nous n'avons pas observé de "spin glass" mais des successions de structures commensurables. Nous supposons que le mode de formation de la couche employé, malgré leurs précautions expérimentales, est source de confusion.

Alors que nos expériences sont toujours restées en deçà des limites du domaine liquide, et même nos expériences ultérieures à température variable n'iront pas jusqu'au liquide car les spectres ne seraient plus exploitables, Liang et coll. franchissent cette frontière liquide/solide après chaque évaporation, c'est-à-dire pour chaque taux de couverture. Il n'est pas certain qu'une couche ainsi formée ne rencontre pas de problème d'équilibre aussi important, sinon plus important que par notre technique de dépôt. En particulier, le refroidissement du substrat après l'évaporation est une opération délicate inséparable du risque de figer la surface dans un état hors équilibre, ce qui semble bien se produire.

D'autre part nous savons que le plomb croît après la première couche en formant des cristallites selon le mode de croissance de Stranski-Krastanov. On peut raisonnablement s'interroger sur ce qu'il en est de l'évaporation de plusieurs couches jusqu'à une seule, et en particulier sur l'homogénéité de la couche ainsi formée. En tout état de cause, l'incertitude sur les taux de couverture est certainement sensible, ne serait-ce que par leur méthode de détermination (par AES).

L'hypothèse d'une trempe

Un argument venant étayer l'hypothèse d'une trempe réside dans les courbes présentées par Liang et coll (voir figure 7.C.I). Ces courbes donnent $\Delta k_{//}$ en fonction de la température pour des densités comprises entre la $p(4 \times 1)$ et la $p(9 \times 1)$. Une des structures qui est en position incommensurable à 333K quitte sa position vers 393K pour se stabiliser sur une position très proche de la $p(13 \times 1)$ à hautes températures. D'autres structures plus denses, également incommensurables au départ, rejoignent la position de la $p(9 \times 1)$ ou une position voisine. Alors que Liang et coll. interprètent les phases hautes températures comme des liquides, nous pensons, pour avoir observé la $p(13 \times 1)$ et la $p(9 \times 1)$ à basses températures, que les phases obtenues sont des structures commensurables et que les températures de transitions présentées correspondent simplement aux températures d'annihilation des effets de la trempe.

Néanmoins, dans la mesure où nous n'avons pas réalisé d'expériences à températures variables, nous ne pouvons pas éviter la question de la possible métastabilité de certaines des structures commensurables observées. Outre cette question fondamentale de l'équilibre des phases, celle non résolue de l'existence de phases incommensurables flottantes à hautes températures nous conduit tout naturellement à des études à taux de couverture constant et à température variable. Celles-ci devraient par ailleurs confirmer nos hypothèses concernant la plus grande facilité à former les structures commensurables contenant une majorité de mailles de $p(4 \times 1)$.

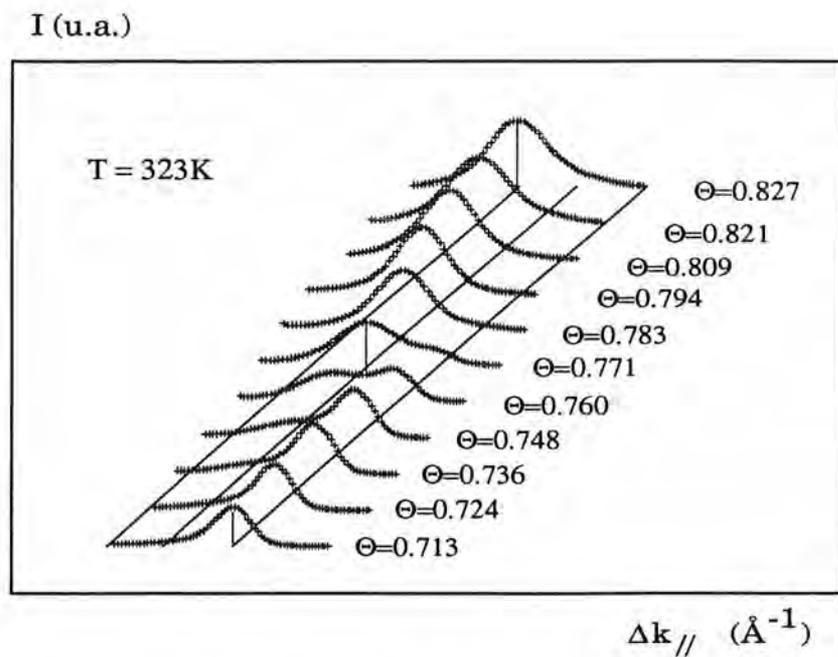


Figure 1.C.II : Evolution du spectre de la p(4x1) à la p(5x1) en fonction du taux de couverture, à T = 323K.
 Cette évolution passe par une transition du premier ordre entre les structures p(4x1) et p(9x1).

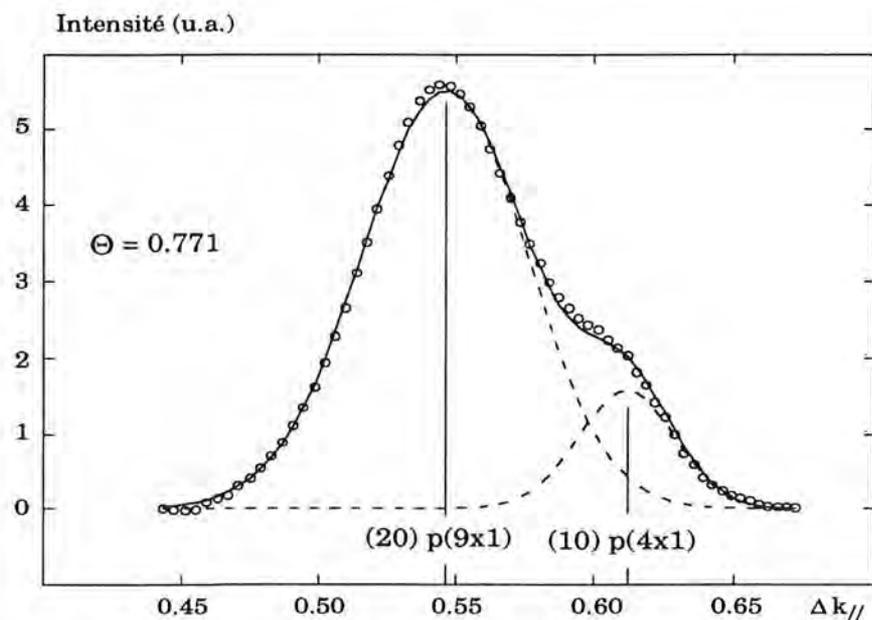


Figure 2.C.II : Décomposition du spectre à $\theta = 0.771$ et T = 323K.
 On observe la coexistence des structures p(4x1) et p(9x1).

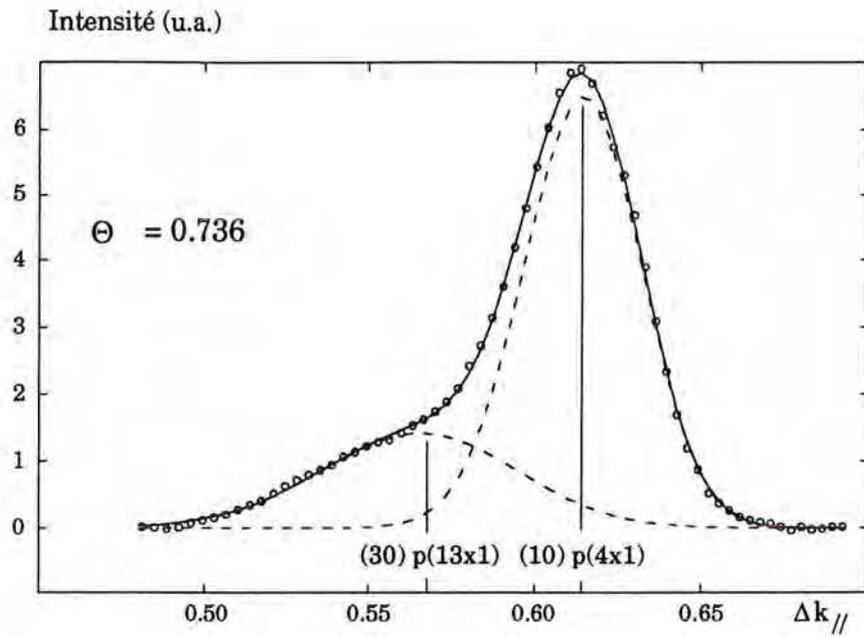


Figure 3.C.II : Décomposition du spectre à $\theta = 0.736$ et $T = 323\text{K}$: coexistence des structures $p(4\times 1)$ et $p(13\times 1)$.

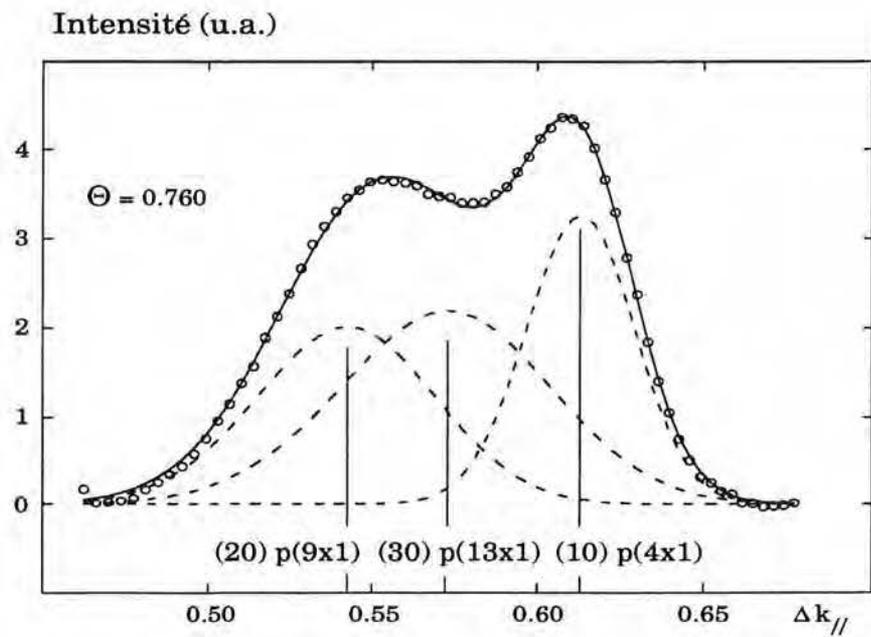


Figure 4.C.II : Décomposition du spectre à $\theta = 0.760$ et $T = 323\text{K}$: triple coexistence des structures $p(9\times 1)$, $p(13\times 1)$ et $p(4\times 1)$.

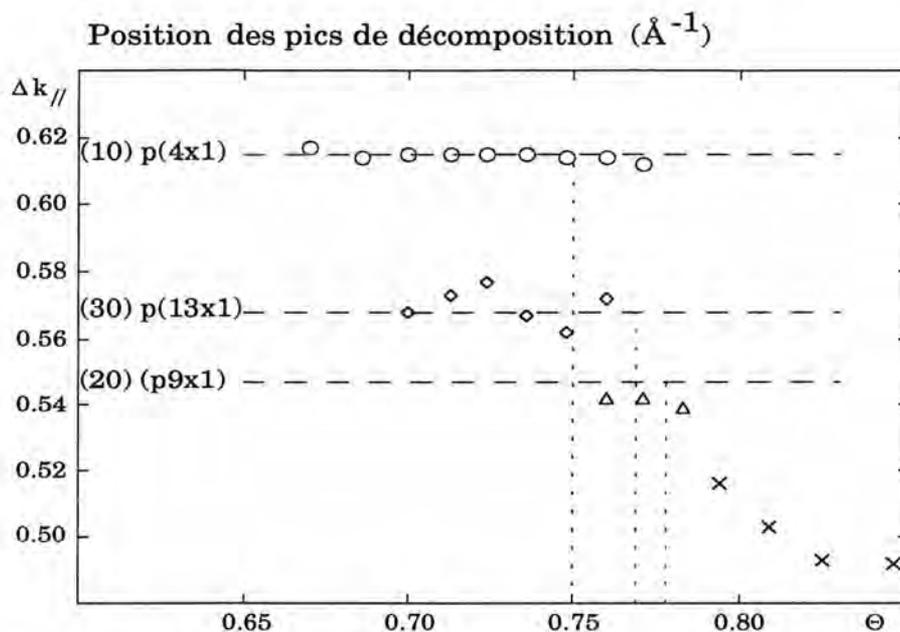


Figure 5.C.II : Position des pics de décomposition pour les expériences à 323K.

Intensité (u.a.)

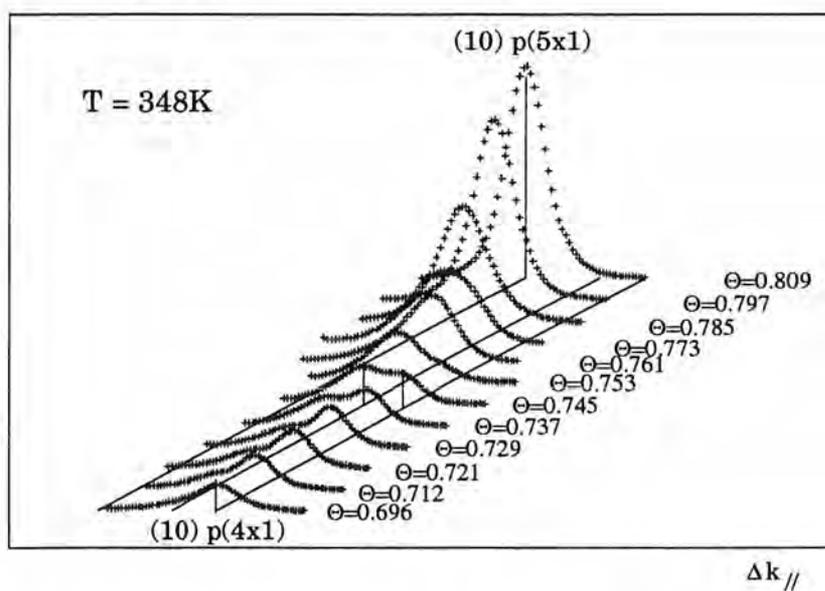


Figure 6.C.II : Evolution du spectre de la p(4x1) à la p(5x1) en fonction du taux de couverture, à T = 348K. Quatre structures intermédiaires ont été mises en évidence (voir texte).

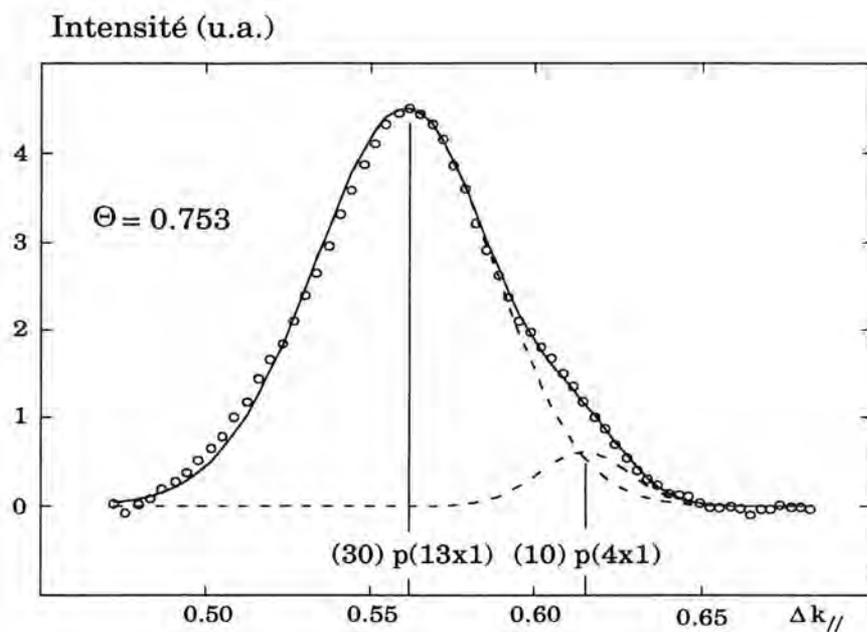


Figure 7.C.II : Décomposition du spectre à $\theta = 0.753$ et $T = 348\text{K}$: coexistence des structures $p(13 \times 1)$ et $p(4 \times 1)$.

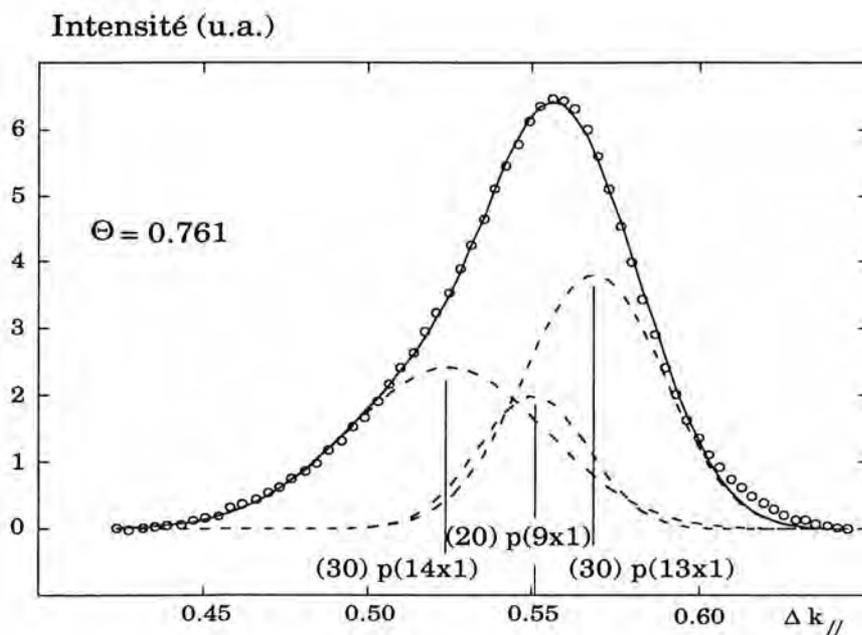


Figure 8.C.II : Décomposition du spectre à $\theta = 0.761$ et $T = 348\text{K}$: triple coexistence des structures $p(14 \times 1)$, $p(9 \times 1)$ et $p(13 \times 1)$.

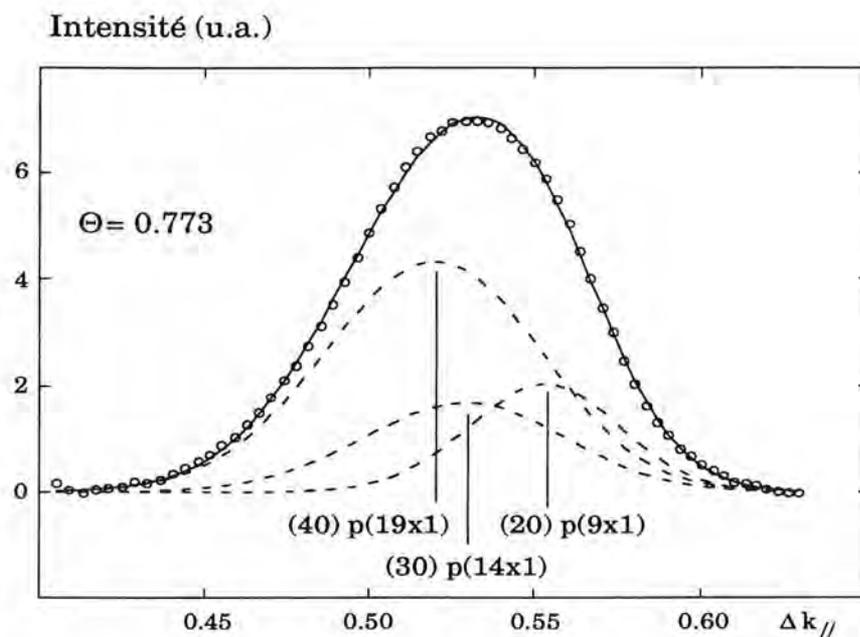


Figure 9.C.II : Décomposition du spectre à $\theta = 0.773$ et $T = 348\text{K}$: triple coexistence des structures p(19x1), p(14x1) et p(9x1).

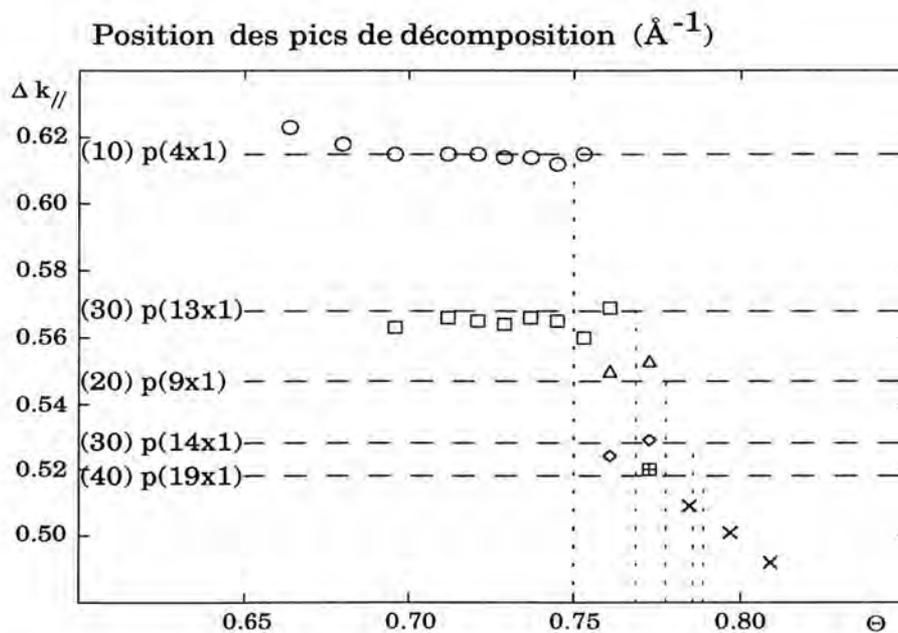


Figure 10.C.II : Position des pics de décomposition pour les expériences à 348K.

Intensité (u.a.)

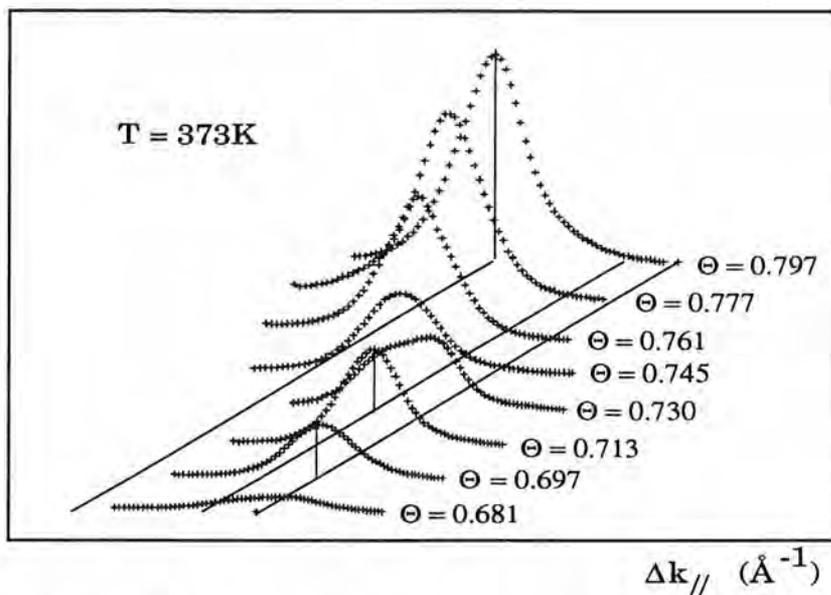


Figure 11.C.II : Evolution du spectre de la p(4x1) à la p(5x1) en fonction du taux de couverture, à $T = 373\text{K}$.

Intensité (u.a.)

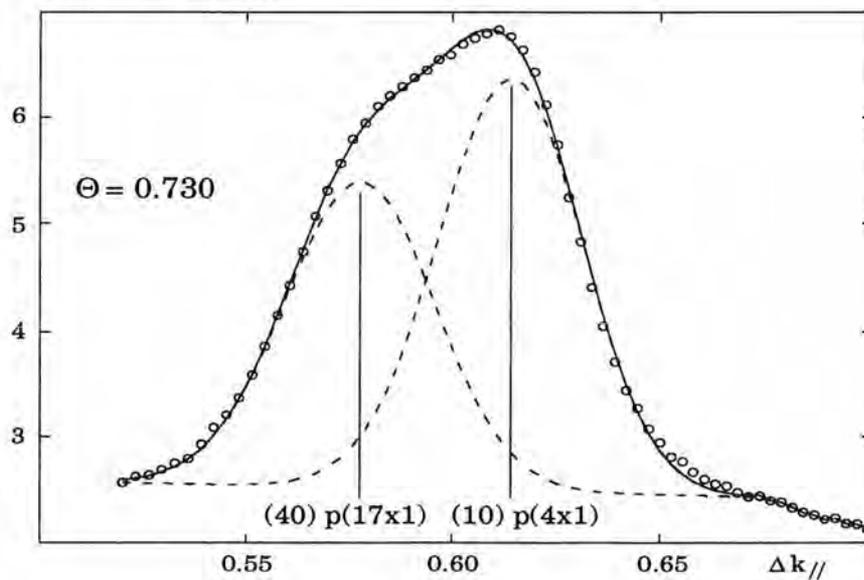


Figure 12.C.II : Décomposition du spectre à $\theta = 0.730$ et $T = 373\text{K}$: coexistence des structures p(17x1) et p(4x1).

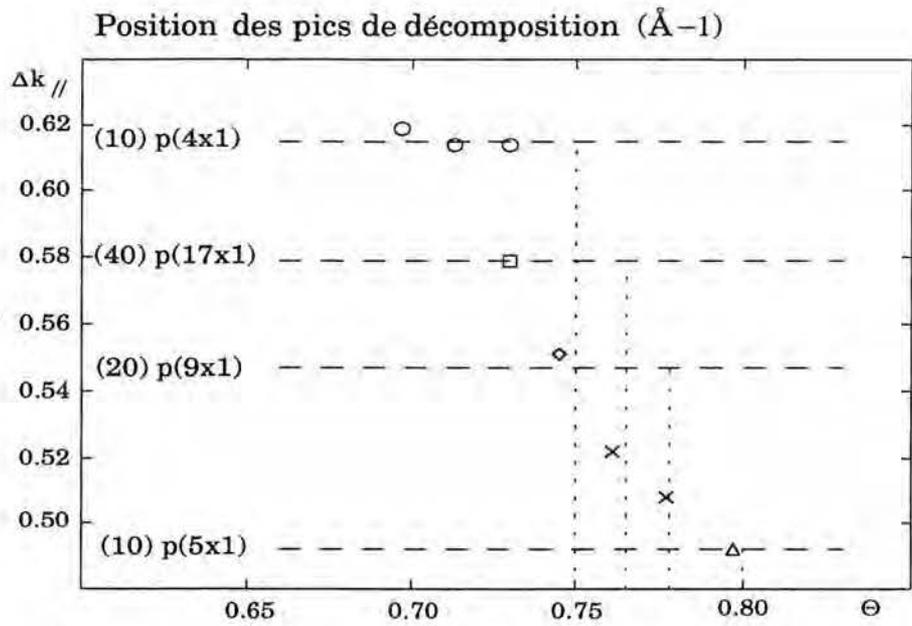


Figure 13.C.II : Position des pics de décomposition pour les expériences à 373K.

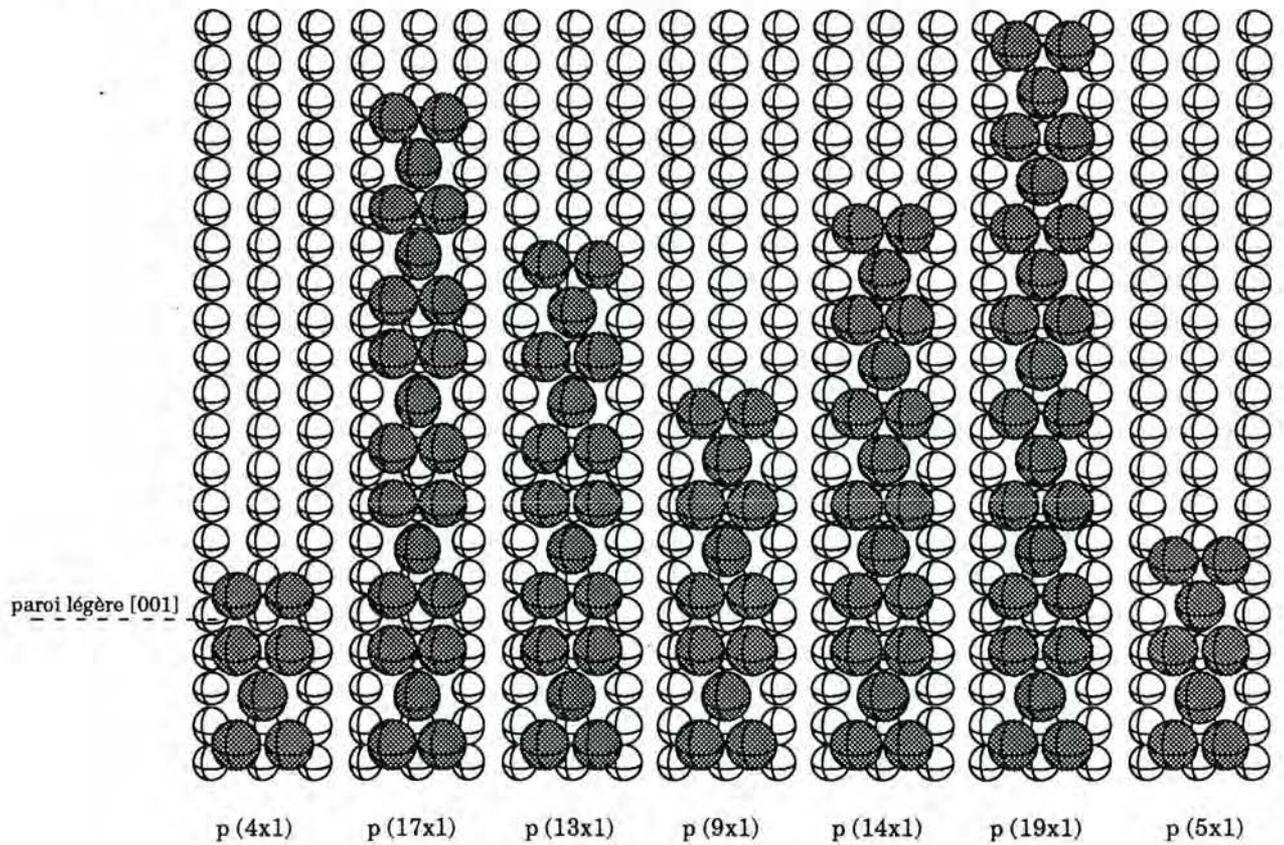


Figure 14.C.II : Mailles élémentaires des sept structures mises en évidence.
Les mailles des cinq structures intermédiaires peuvent être construites à partir de combinaisons des mailles p(4x1) et p(5x1).

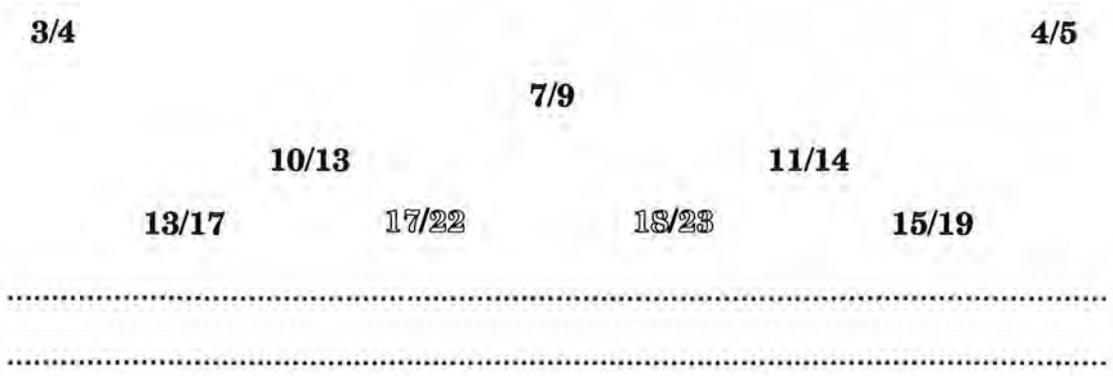


Figure 15.C.II : Construction de Farey de toutes les fractions rationnelles dont la valeur est comprise entre 3/4 et 4/5.
 Chaque fraction est obtenue par sommation des numérateurs et dénominateurs des deux fractions situées sur la ligne supérieure, de part et d'autre de la fraction construite. Les fractions en caractères gras correspondent aux taux de couverture des structures observées expérimentalement.

Structure	Θ	a (Å)	Nb	Pic	$\Delta k_{//max}$
p (4 x 1)	0.750	10.20	3	(10)	0.615
p (17 x 1)	0.765	43.35	13	(40)	0.579
p (13 x 1)	0.769	33.15	10	(30)	0.568
p (9 x 1)	0.778	22.95	7	(20)	0.547
p (14 x 1)	0.786	35.70	11	(30)	0.528
p (19 x 1)	0.789	48.45	15	(40)	0.518
p (5 x 1)	0.800	12.75	4	(10)	0.492

Tableau 1.C.II : Récapitulatif des structures observées.
 De gauche à droite : le nom de la structure, le taux de couverture de complétion, la dimension de la maille dans la direction [1-10], le nombre d'atomes par maille, le type de pic observé pour cette structure, et la position de ce pic.

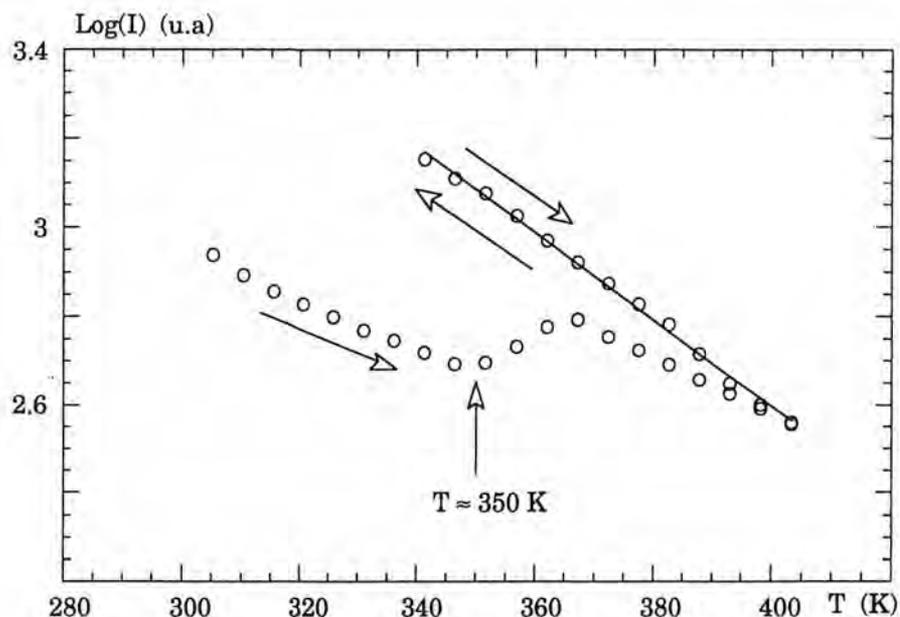


Figure 16.C.II : $\ln(I)$ du pic (1,0) de la structure $p(5 \times 1)$ en fonction de la température.
 Vers 350K, une élimination massive des défauts structuraux provoque la brusque augmentation de l'intensité. Lorsque l'on a atteint 400K, le déplacement le long de la droite est réversible.

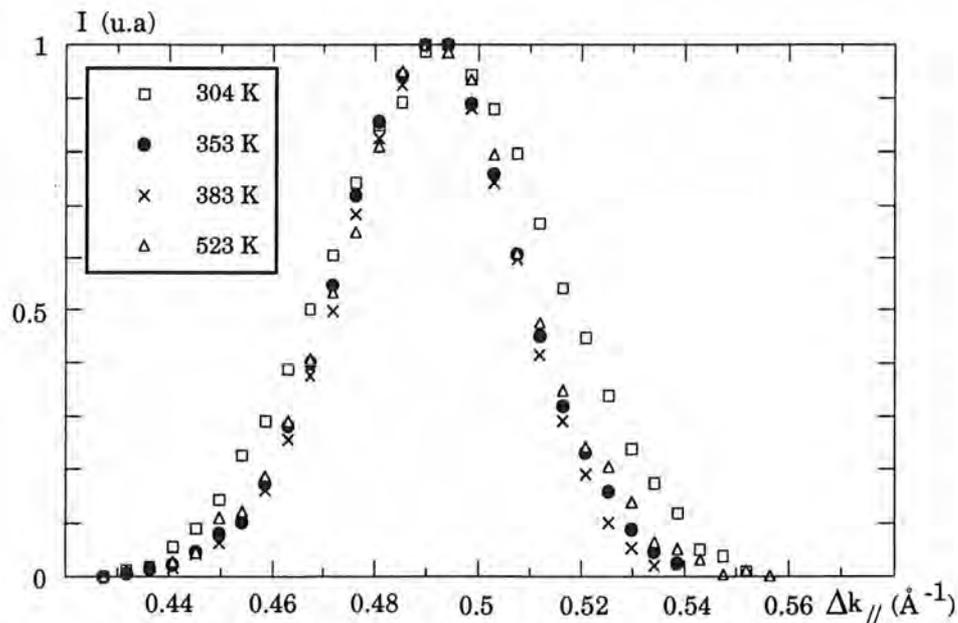


Figure 17.C.II : Largeur du pic (1,0) de la $p(5 \times 1)$ en fonction de la température.
 Le décrochement de la figure 16.C.II correspond à une diminution sensible de la largeur du pic à partir de 350K.

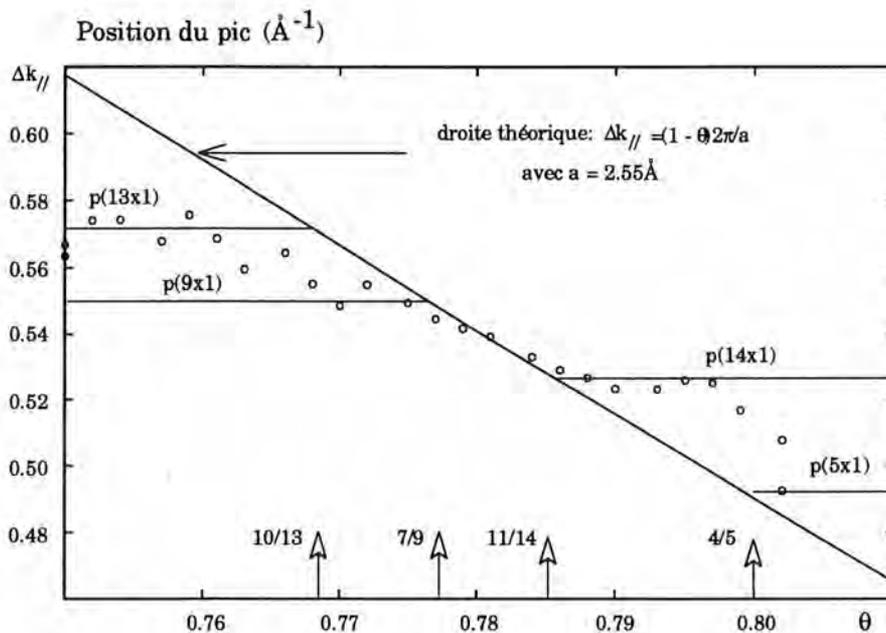


Figure 18.C.II : Evolution de la position du pic à 403K avec le taux de couverture. Au lieu de suivre une évolution linéaire (droite théorique), le pic "s'accroche" à certaines positions caractéristiques de structures et adopte un comportement en escalier.

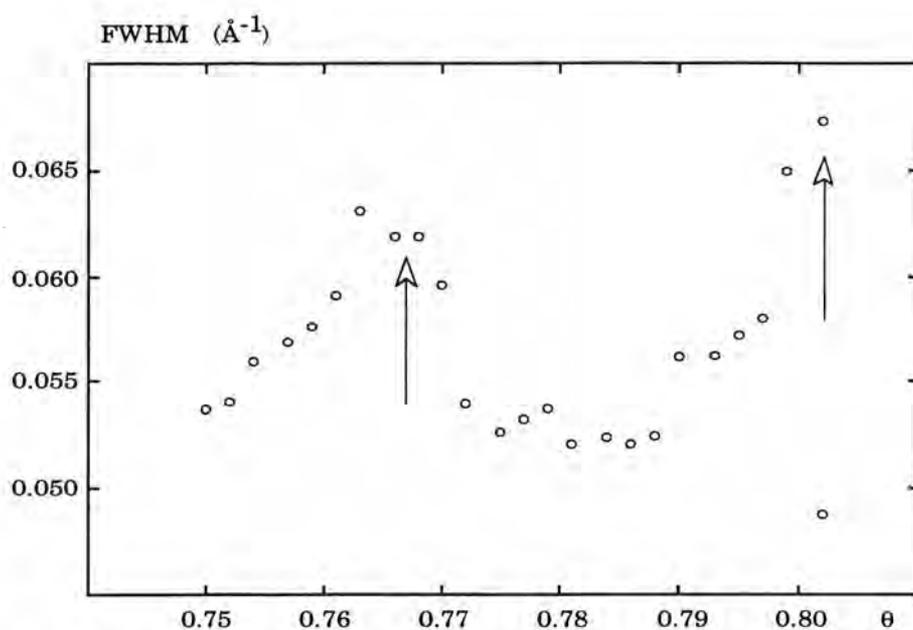


Figure 19.C.II : Evolution de la largeur du pic à T = 403K en fonction du taux de couverture.

On observe des oscillations dont les maxima sont vers $\theta = 0.768$ et $\theta = 0.802$. Après chauffage de la structure à $\theta = 0.802$, on retrouve une largeur faible caractéristique d'une $p(5 \times 1)$ bien formée (dernier point).

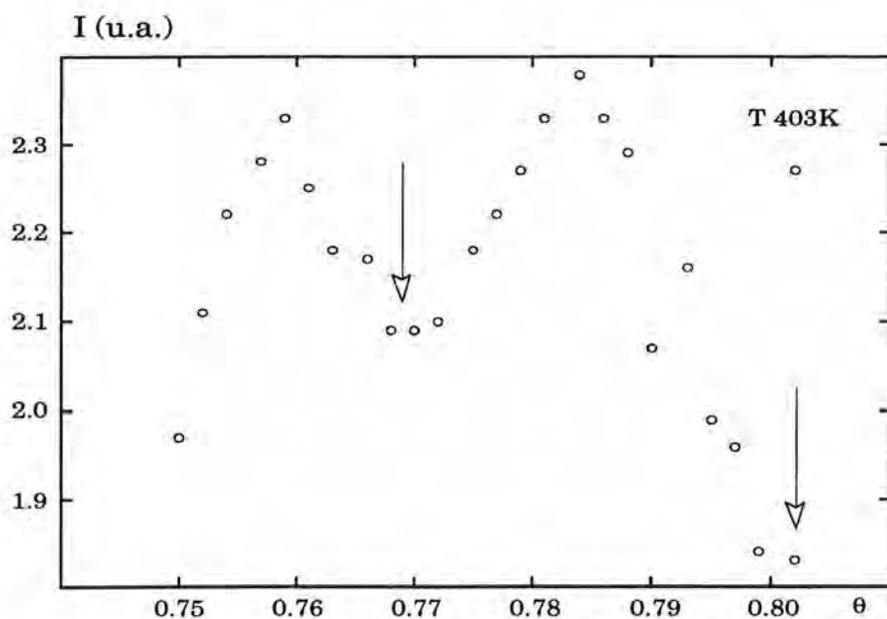


Figure 20.C.II : Evolution de l'intensité du pic à 403K en fonction du taux de couverture.

Les oscillations observées sont en opposition de phase par rapport à celles de la largeur (minima vers $\theta = 0.768$ et $\theta = 0.802$).

CHAPITRE C.III

EXPÉRIENCES A TEMPÉRATURE VARIABLE ET A TAUX DE COUVERTURE FIXE

Nous avons réalisé des études à température variable pour six taux de couverture particuliers: 0.75, 0.766, 0.772, 0.778, 0.785 et 0.796. Deux d'entre elles portent sur les structures $p(4 \times 1)$ et $p(9 \times 1)$ à leur complétion. Les quatre autres, pour lesquelles nous ignorions a priori les structures d'équilibre, ont été réalisées en analysant les spectres lors du chauffage et du refroidissement de la surstructure. Notons que le manque d'intensité des spectres de diffraction à hautes températures ne nous a permis à aucun moment d'observer la fusion des structures.

I - PROCÉDURES

Le mode de préparation de la couche de plomb a été étudié préalablement pour tenter de palier les problèmes précédents. Nous avons constaté qu'un dépôt unique et en continu à basses températures jusqu'au taux de couverture désiré engendrait des structures particulièrement mal formées (figure 1.C.III). Par contre, deux types de préparation semblent plus appropriés: soit procéder par petits dépôts successifs à partir des premiers stades de formation de la $p(4 \times 1)$ (par exemple 0.70, pas de l'incrément en couverture 0.007), soit déposer plus massivement mais à température supérieure à 373K (typiquement à 393K). Malgré ces précautions, il n'est pas rare que le pic révèle certaines imperfections structurales. Dans ce cas, la seule solution est d'effectuer un recuit légèrement au dessus de 400K pour les structures de densité inférieure à la $p(9 \times 1)$ et de 500K pour les structures plus denses. Il est alors nécessaire d'abaisser très lentement la température (en l'occurrence $5^\circ\text{C}/\text{mn}$).

Les conséquences d'une descente trop rapide en température sont comme précédemment de deux types: l'élargissement du pic à basses températures et la modification de sa position. On doit donc composer avec deux paramètres pour homogénéiser la surface: le temps et la température. Le temps est toujours limité et une expérience trop longue s'expose à une pollution importante. La température de dépôt doit pour sa part redescendre pour les besoins de l'expérimentation, ce qui nous expose à une trempe, même faible, de la surface de plomb. Ceci explique que malgré les précautions prises, comme nous allons le voir, on n'obtient généralement pas la véritable structure d'équilibre à basses températures dès le début de l'expérience. Cependant les paliers

importants, imposés par l'enregistrement des spectres lors du refroidissement pendant l'expérience, permettent d'obtenir des structures finales particulièrement bien définies.

II - RESULTATS

II.1. Etude à température variable de la structure $p(4 \times 1)$ à $\theta = 0.75$

La disparition du pic caractéristique de la structure $p(4 \times 1)$ à $\theta = 0.75$ s'amorce vers 390K (figure 2.C.III). Cependant la position du pic ne commence à varier avec la température qu'à partir de 405K (figure 3.C.III). Sa largeur diminue elle aussi nettement à partir de 405K, mais se stabilise vers 415K (figure 4.C.III), tandis que l'intensité marque un palier dans sa décroissance de 415K à 430K. Ce palier, également marqué sur la position, correspond à la position de $p(17 \times 1)$. Nous reviendrons un peu plus loin sur l'évolution de cette largeur.

Au delà de cette dernière température, les intensités sont trop faibles pour qu'on puisse observer la fusion complète. Remarquons que le pic parvient en position $p(13 \times 1)$ au tout dernier point de l'expérience. Nous ne pouvons donc observer ici l'accrochage éventuel de l'incommensurable en $p(13 \times 1)$. En ce qui concerne la largeur de l'incommensurable plus faible que celle de la $p(4 \times 1)$, nous sommes amenés à penser que malgré les précautions prises, la structure $p(4 \times 1)$ formée à basses températures contenait quelques défauts structuraux. En conclusion nous avons une transition apparemment continue:

$p(4 \times 1) \text{ ----}405\text{K----> } p(17 \times 1)\text{--}430\text{K---->I?}$

II.2. Etude du taux de couverture : $\theta = 0.766$

Une expérience est effectuée à $\theta=0.766$, soit à un taux de couverture un peu au-delà de la complétion de la $p(4 \times 1)$ ($\theta =0.75$), et proche de celle de la $p(13 \times 1)$ ($\theta =0.769$).

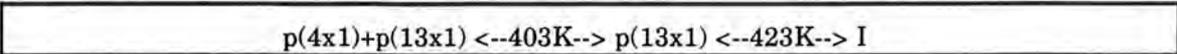
Nous observons à basses températures une coexistence de ces deux structures, exprimée par la présence contiguë de leurs pics de diffraction respectifs (figure 5.C.III). La phase $p(4 \times 1)$ est alors majoritaire, l'aire de sa gaussienne étant prépondérante. Vers 383K, le pic de $p(4 \times 1)$, tout en restant en position, s'élargit nettement et disparaît à 413K, tandis que le pic $p(13 \times 1)$ s'amincit jusqu'à 443K. Lors de la redescente en température, ce dernier pic garde sa très faible largeur à mi-hauteur, alors que le pic $p(4 \times 1)$ qui réapparaît à 403K retrouve ses largeurs du trajet aller (figure 6.C.III).

La phase finale à basses températures comporte donc les deux phases initiales, mais dans des proportions différentes, le pic de $p(13 \times 1)$ étant maintenant plus important conformément au taux de couverture (figures 7.C.III). La phase initiale n'était donc pas très éloignée des conditions d'équilibre: une partie simplement insuffisante de la structure

$p(4 \times 1)$ s'était transformée en $p(13 \times 1)$, laquelle était en conséquence mal formée car avec un excès de densité. En conclusion, nous retiendrons les faits suivants:

- La structure $p(4 \times 1)$ disparaît vers 403K,
- la structure $p(4 \times 1) + p(13 \times 1)$ est une structure d'équilibre,
- la transition $p(4 \times 1) + p(13 \times 1) \rightarrow p(13 \times 1)$ à 403K est réversible.

D'autre part, au delà de 423K, la position du pic $p(13 \times 1)$ s'écarte de sa position théorique, et semble alors se comporter comme un solide flottant incommensurable (figure 8.C.III). D'où l'expression générale de cette transition:

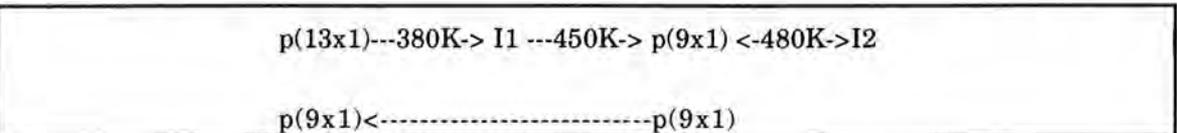


II.3. Etude au taux de couverture: $\theta = 0.772$

Une autre expérience est effectuée à $\theta = 0.772$, soit juste après la complétion de la $p(13 \times 1)$ ($\theta = 0.769$), et un peu avant celle de la $p(9 \times 1)$ ($\theta = 0.778$).

La structure $p(13 \times 1)$ est seule à basses températures. A 380K, le pic observé quitte la position $p(13 \times 1)$ et se déplace continûment vers la position $p(9 \times 1)$, atteinte à 450K. Lors du retour vers les basses températures, cette position est conservée (figure 9.C.III). La largeur à mi-hauteur, pour sa part, diminue jusqu'à 450K, puis reste constante jusqu'à basses températures (figure 10.C.III). L'évolution de l'intensité du pic avec la température démontre l'existence d'une transition vers 400K (l'intensité remonte, alors que la température augmente) jusqu'à 450K où l'intensité se raccorde à la courbe propre à la $p(9 \times 1)$ (figure 11.C.III). Pour être complet, signalons enfin que le pic quitte la position $p(9 \times 1)$ à 480K. Ceci pourrait être l'amorce d'une structure incommensurable, mais cette expérience n'offre pas assez de points expérimentaux pour l'affirmer.

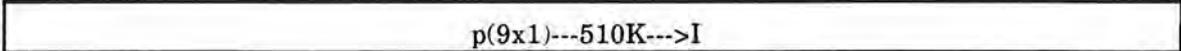
En conclusion, à ce taux de couverture, le système préfère une structure $p(9 \times 1)$ incomplète à une $p(13 \times 1)$ légèrement surchargée, ainsi qu'à une coexistence stoechiométrique de ces deux phases. Malgré la proximité de la complétion de la $p(13 \times 1)$, la structure d'équilibre est une $p(9 \times 1)$ seule. Cette transition pourrait donc s'écrire:



II.4. Etude à température variable de la structure $p(9 \times 1)$ à $\theta = 0.778$

L'étude de la $p(9 \times 1)$ est effectuée au taux de complétion théorique $\theta = 0.778$. La position du pic reste constante jusqu'à 510K puis évolue de façon quasi-linéaire jusqu'à 580K vers la position de structures de plus grandes mailles (figure 12.C.III). La largeur du

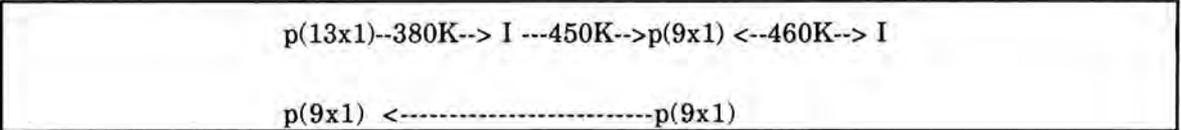
pic, aux valeurs assez dispersées, est globalement constante jusqu'à environ 510K ou 520K pour ensuite augmenter. Il faut préciser que les derniers points, résultant du lissage de très petits pics, présentent une erreur relative importante (figure 13.C.III). L'intensité, pour sa part, chute également à partir de 510K (figure 14.C.III). On aurait donc, comme pour la p(4x1), une transition:



II.5. Etude au taux de couverture: $\theta = 0.785$

A ce taux de couverture supérieur à la complétion de la p(9x1) ($\theta = 0.778$), on part à basses températures d'une structure p(13x1), c'est-à-dire d'une phase a priori assez loin de l'équilibre. Comme pour l'expérience à 0.772, le pic quitte la position p(13x1) vers 380K pour rejoindre la position p(9x1) vers 450K, et garde cette position lors de la redescente en température (figure 15.C.III). La largeur à mi-hauteur diminue à partir de 400K pour atteindre vers 450K un minimum conservé jusqu'à basses températures (figure 16.C.III). La courbe de l'intensité présente un changement de pente vers 400K, et les deux courbes à températures croissantes et décroissantes se raccordent vers 450K (figure 17.C.III). Enfin on peut supposer une nouvelle évolution de la largeur et de la position au-delà de 460K.

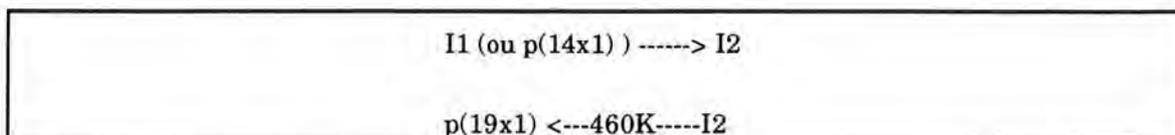
Ainsi la structure p(13x1) très faiblement ou fortement sursaturée a sensiblement le même comportement. La présence d'atomes supplémentaires influence peu le réseau de base p(13x1) qui présente une transition à une température proche de celle de la p(4x1). Il faut remarquer cependant que contrairement à l'expérience à $\theta = 0.772$, les intensités finales sont inférieures aux intensités initiales. Ceci peut être interprété comme un défaut de matière consécutif au chauffage du substrat et pourrait provenir d'une pollution préliminaire de la surface, désorbée à hautes températures. La présence de pollution pourrait expliquer aussi la persistance étonnante de la p(13x1) à un taux de couverture aussi éloignée de sa complétion. Quoi qu'il en soit, à ce taux de couverture, la phase d'équilibre est la structure p(9x1), seule. La transition étudiée peut se résumer ainsi:



II.6. Etude au taux de couverture: $\theta = 0.796$

A ce taux de couverture, nous sommes entre la structure p(19x1) (à $\theta = 0.789$) et la structure p(5x1) ($\theta = 0.800$). Rappelons que la structure précédant immédiatement la p(19x1) est la p(14x1) à $\theta = 0.785$.

La dispersion des points concernant la position est importante, et il est difficile de dire si la structure à basses températures est incommensurable ou $p(14 \times 1)$ (figure 18.C.III). Quoiqu'il en soit le pic se déplace entre 400K et 500K vers la position $p(5 \times 1)$, sans l'atteindre cependant. Lors de la descente en température, le pic revient vers sa position initiale et se fixe en position $p(19 \times 1)$ en dessous de 460K. Cette structure subsiste jusqu'à basse température (ici 350K). Les largeurs à mi-hauteur, très dispersées, ne permettent pas de confirmer ces résultats. Par contre la courbe de variation de l'intensité présente un décrochement vers 520K révélateur d'une transition qui serait celle pressentie entre la phase incommensurable et la phase $p(19 \times 1)$ (figure 19.C.III). En conclusion, la structure $p(19 \times 1)$ serait, malgré l'écart à la complétion, la phase d'équilibre à ce taux de couverture. Cette expérience peut se résumer par:



Remarquons, pour toutes ces expériences à températures variables, le retard systématique d'apparition des phases (avant chauffage) par rapport à l'état d'équilibre. Ici par exemple, le paramètre de maille est au départ proche de la $p(14 \times 1)$ alors que la complétion de la $p(19 \times 1)$ est dépassée.

III - Discussion et conclusion

Le premier point est que nous retrouvons toujours des phases commensurables à basses températures après chauffage, et jamais de situation pouvant évoquer un spin glass.

Le second point est que malgré les précautions prises pour former les structures avant chauffage, celles-ci sont généralement différentes des structures après chauffage. Ceci se traduit soit par une variation de la proportion des structures en coexistence ($p(4 \times 1) + p(13 \times 1)$), soit par la transformation d'une structure commensurable en une autre ($p(13 \times 1)$ en $p(9 \times 1)$), ou d'une incommensurable en une commensurable (I en $p(19 \times 1)$). Ces évolutions s'accompagnent aussi d'un amincissement quasi-systématique des pics à partir d'une certaine température de transition, conservé par la suite à basses températures. Le constat des imperfections structurales dans les structures de départ ne remet naturellement pas en cause l'existence des structures commensurables, puisqu'en l'occurrence les quelques expériences de ce chapitre ont permis au contraire de démontrer l'existence à l'équilibre de trois d'entre elles ($p(13 \times 1)$, $p(9 \times 1)$ et $p(19 \times 1)$).

Un troisième point à relever réside dans la différence entre les températures de transition des différentes structures existant à basses températures (figure 20.C.III). Typiquement celles-ci sont aux alentours de 400K pour les structures moins denses que la $p(9 \times 1)$ (structures $p(4 \times 1)$ et $p(13 \times 1)$), et on sait par les expériences à températures constantes

373K et 403K que la $p(17 \times 1)$ disparaît aussi entre ces deux températures), et aux alentours de 500K à partir de la $p(9 \times 1)$ (structures $p(9 \times 1)$ et $p(19 \times 1)$, et l'on sait par l'expérience à 403K que la $p(14 \times 1)$ est encore bien "ancrée" à cette température). La différence sensible de stabilité en température entre ces deux régions est donc une confirmation de notre hypothèse sur la plus grande facilité de transformation des structures contenant une majorité de mailles $p(4 \times 1)$.

Un dernier point de discussion porte sur la construction éventuelle d'un diagramme des phases. Comme remarque préliminaire, nous pouvons comparer l'évolution de la largeur du pic lors de l'étude à température variable de la $p(4 \times 1)$ (figure 4.C.III) avec une courbe analogue présentée par Liang et coll. concernant un "spin-glass" de densité proche de la $p(4 \times 1)$ (figure 8.C.I). Leur similitude est évidente, mais ces auteurs imaginent une transition spin-glass/solide flottant alors qu'il s'agit, nous l'avons montré, de l'élimination de défauts résiduels dans une phase plus ou moins éloignée de l'équilibre à basse température. Exceptée la nature des phases à basses températures, nos résultats respectifs sont relativement cohérents, en particulier pour les températures des transitions (figure 7.C.I). Mais il est clair que certaines de ces températures relèvent d'un domaine de phase métastable, et n'ont pas place dans un diagramme des phases.

Des structures de départ souvent métastables

Un exemple en est donné par l'expérience à $\theta = 0.772$ à température variable. La structure initiale à basses températures est la $p(13 \times 1)$. De 380 K à 430 K environ, le pic se déplace continûment de la position $p(13 \times 1)$ jusqu'à la position $p(9 \times 1)$, dans laquelle il demeure sur une certaine plage de température (figure 9.C.III). Les courbes c ou d présentées par Liang et coll. suivent fidèlement cette évolution, à partir d'un "spin-glass" de densité proche de la $p(13 \times 1)$ (figure 7.C.I). Cependant la descente en température montre que la $p(9 \times 1)$ est la structure d'équilibre à ce taux de couverture, jusqu'à basses températures. L'interprétation d'un domaine de $p(9 \times 1)$ réentrant vers les densités moindres à hautes températures est donc probablement erronée (figure 6.C.I).

L'expérience à $\theta = 0.785$, qui montre la même séquence de structures $p(13 \times 1) \rightarrow p(9 \times 1)$ alors que la complétion de la $p(9 \times 1)$ est dépassée, est encore plus significative de ce problème, même si les résultats de cette expérience sont entachés par la pollution. La singulière difficulté à obtenir directement les structures stables pose clairement le problème de la construction d'un diagramme des phases.

Le cas de la $p(19 \times 1)$

Enfin, l'expérience à $\theta = 0.796$ semble mettre en évidence l'établissement de la structure en une structure $p(19 \times 1)$, avec quelques réserves dues aux fluctuations sur la

position. Rappelons que cette $p(19 \times 1)$ est prévue par la construction de Farey et s'est avérée nécessaire dans la décomposition d'un spectre lors de l'expérience à 348K. Remarquons aussi que cette structure n'est pas apparue lors de l'expérience à 403K. Ceci pose à nouveau le problème des limites précises des régions d'existence des différentes structures commensurables, ainsi que des régions qualifiées de transition continue. Dans ces conditions, la construction d'un diagramme des phases pour une telle région peut difficilement être envisagé.

En résumé, deux conclusions s'imposent concernant la succession des structures observées, lesquelles sont toutes issues de la construction de Farey. En premier lieu, un certain nombre de structures commensurables apparaissent régulièrement, dont l'existence en tant que phase d'équilibre ne fait pas de doute : celles appartenant aux trois premières lignes de la construction ($p(4 \times 1)$, $p(13 \times 1)$, $p(9 \times 1)$, $p(14 \times 1)$ et $p(5 \times 1)$: voir figure 15.C.II).

En second lieu, il est très difficile de caractériser les transitions entre ces cinq structures. D'autres structures commensurables sont en effet épisodiquement observées dans ces régions de transitions, en particulier les structures données par la 4ème ligne de la construction (et plus précisément par son "enveloppe") : les structures $p(17 \times 1)$ et $p(19 \times 1)$.

D'autre part, la construction de Farey suggère que d'autres structures commensurables existent potentiellement, même si les conditions thermodynamiques ou simplement expérimentales ne permettent pas leur observation sur une plage significative de taux de couverture ou de température.

A ces conclusions correspondent donc deux types d'obstacles à la construction d'un diagramme des phases, à savoir pour les 5 ou 7 premières structures: la difficulté d'obtention des phases à l'équilibre à basses températures, pour toutes les autres : leur caractère éphémère.

Une tentative d'interprétation des résultats obtenus passe par le modèle de Frenkel-Kontorova [13], résolu de manière originale par Aubry. Nous allons maintenant examiner ce modèle et voir dans quelle mesure il peut apporter un éclairage nouveau sur ces résultats.

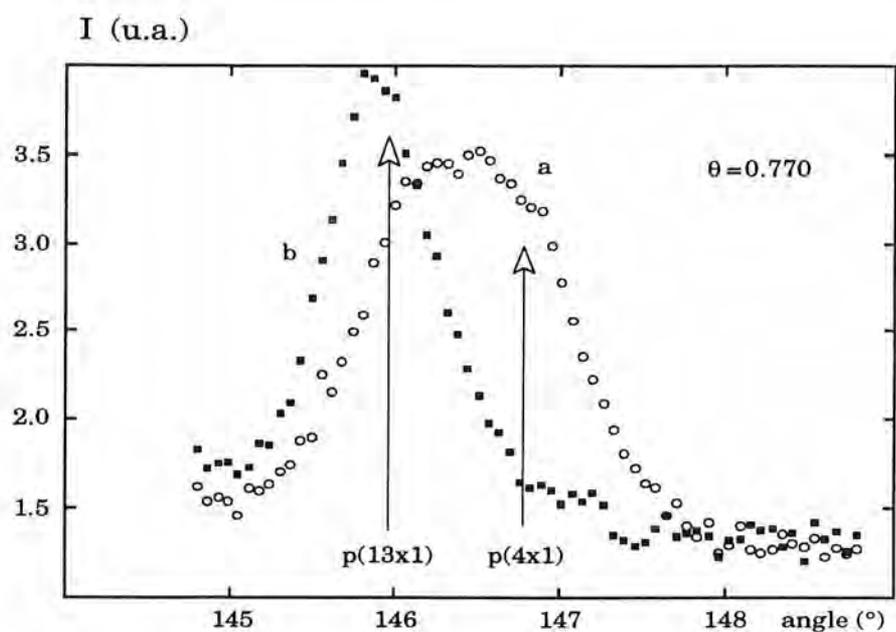


Figure 1.C.III : Spectres à $\theta = 0.770$ et $T = 300K$:

(a) après un dépôt en continu à 360K jusqu'à $\theta = 0.770$

(b) après un flash en température supplémentaire à 500K.

Le premier spectre montre qu'une partie de la structure p(4x1) ne s'était pas transformée en p(13x1).

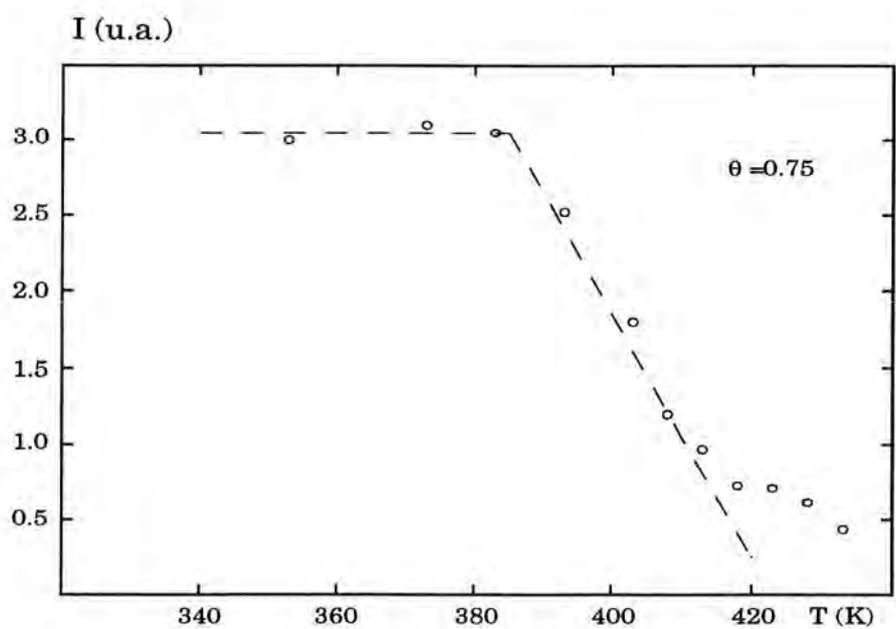


Figure 2.C.III : Intensité du pic p(4x1) en fonction de la température.

On observe un décrochement dans la décroissance de l'intensité vers 415K.

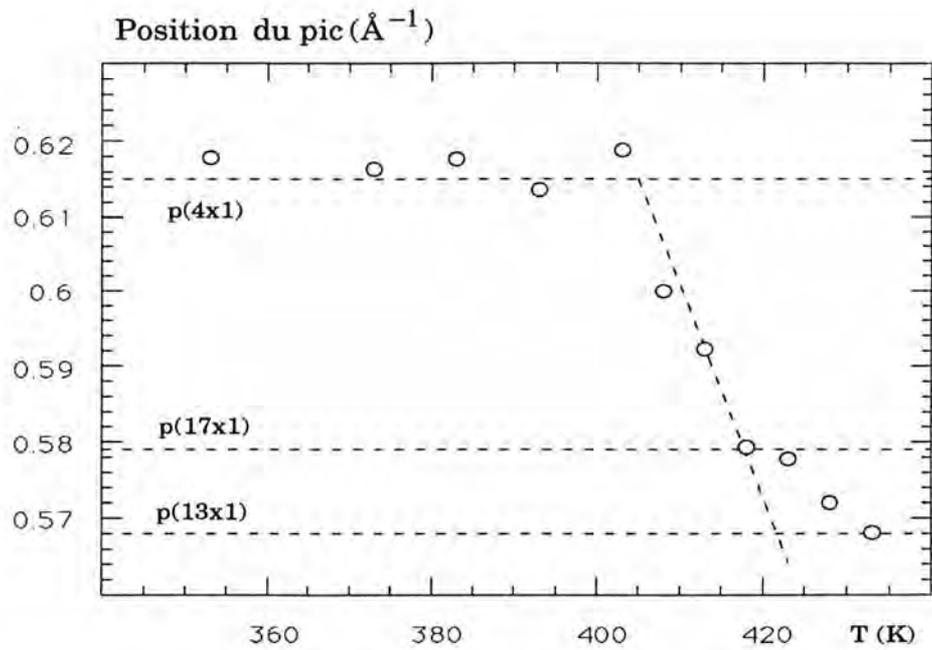


Figure 3.C.III : Position du pic à $\theta = 0.75$ en fonction de la température.
On observe peut-être une courte stabilisation de la position en p(17x1).

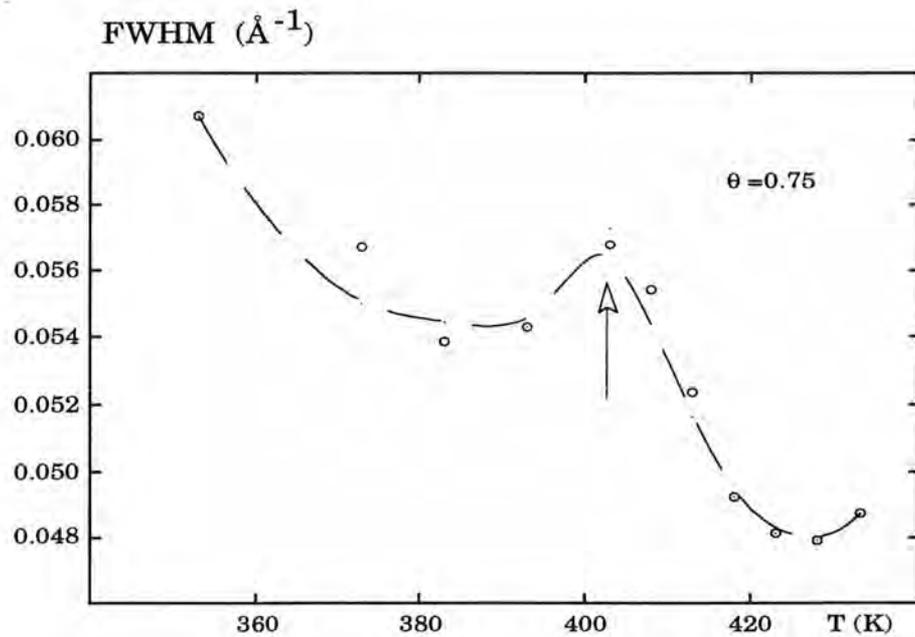


Figure 4.C.III : Largeur du pic à $\theta = 0.75$ en fonction de la température.
Cette largeur décroît fortement à partir du maximum observé à 415K.

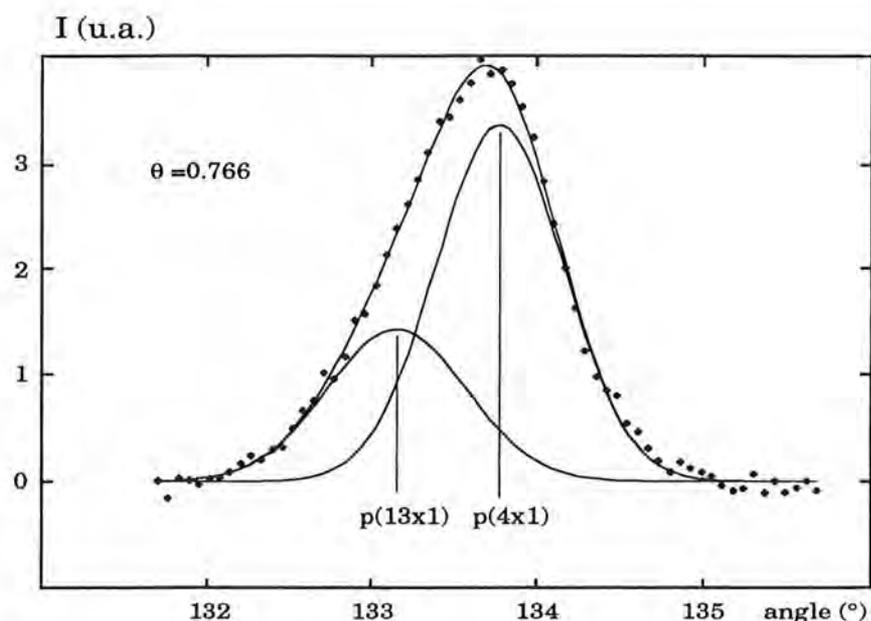


Figure 5.C.III : Décomposition par deux gaussiennes du spectre à $\theta = 0.766$ et $T = 333\text{K}$.

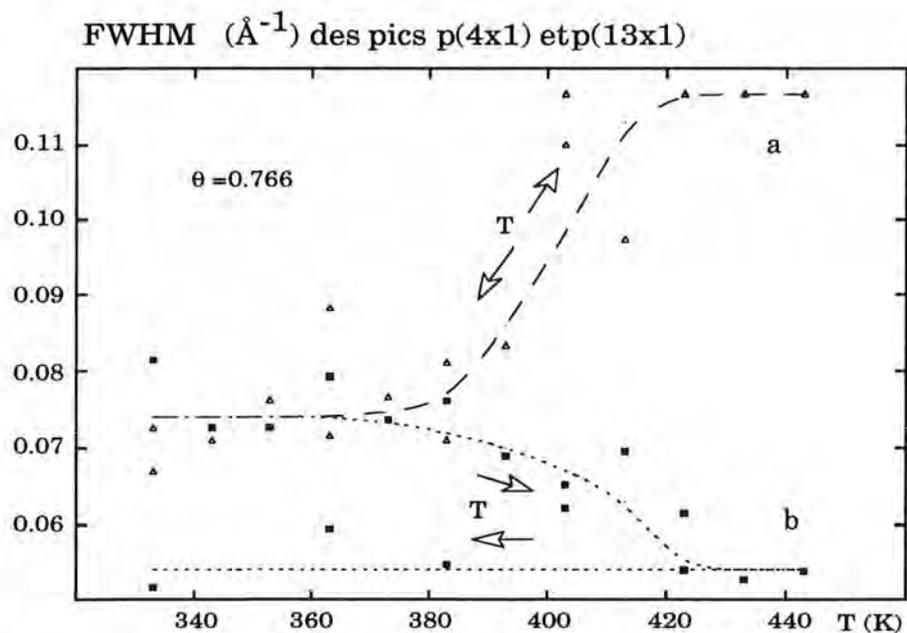


Figure 6.C.III : Evolution des largeurs des pics $p(4 \times 1)$ et $p(13 \times 1)$ avec la température. Malgré une certaine dispersion des points, on observe que la largeur du pic $p(4 \times 1)$ (a) augmente lorsque T augmente puis revient à sa valeur initiale à basses températures. Le pic $p(13 \times 1)$ (b) au contraire voit sa largeur diminuer jusqu'à 430K, et garde cette valeur minimale à basses températures.

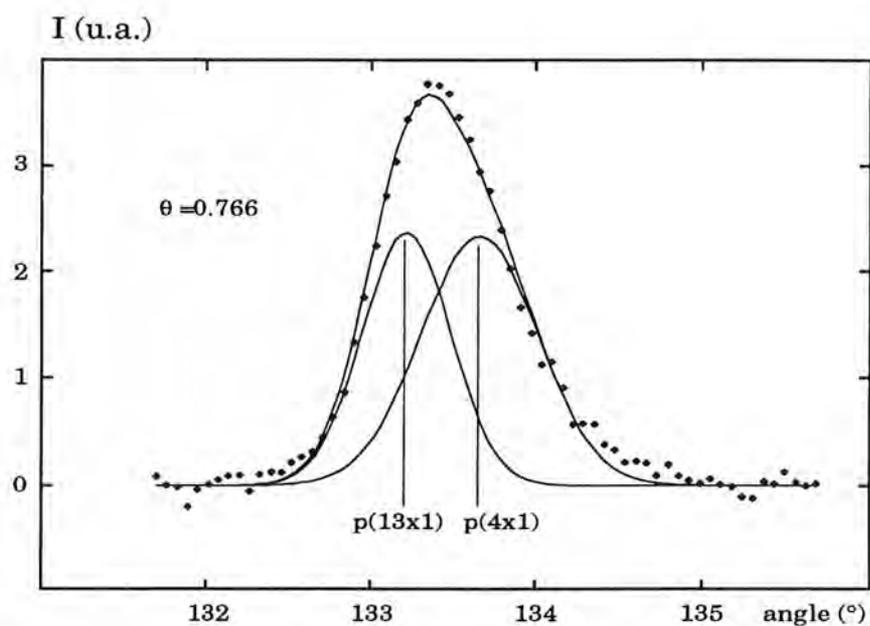


Figure 7.C.III : Décomposition par deux gaussiennes du spectre à $\theta = 0.766$, après chauffage puis refroidissement de l'échantillon.

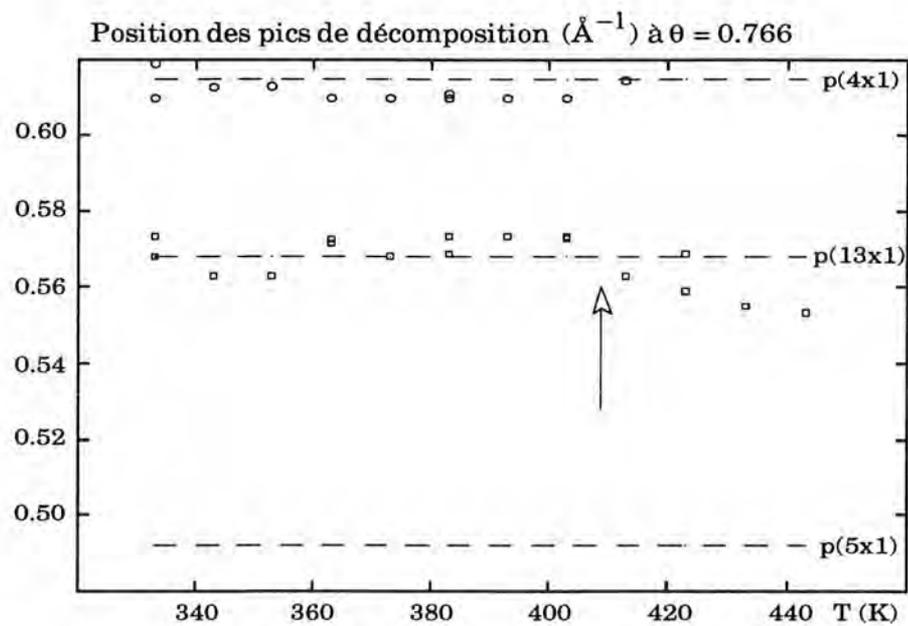


Figure 8.C.III : Position des pics de décomposition à $\theta = 0.766$.
La position p(5x1) permet d'estimer l'écart à la position p(13x1) opéré par le pic à partir de 410K.

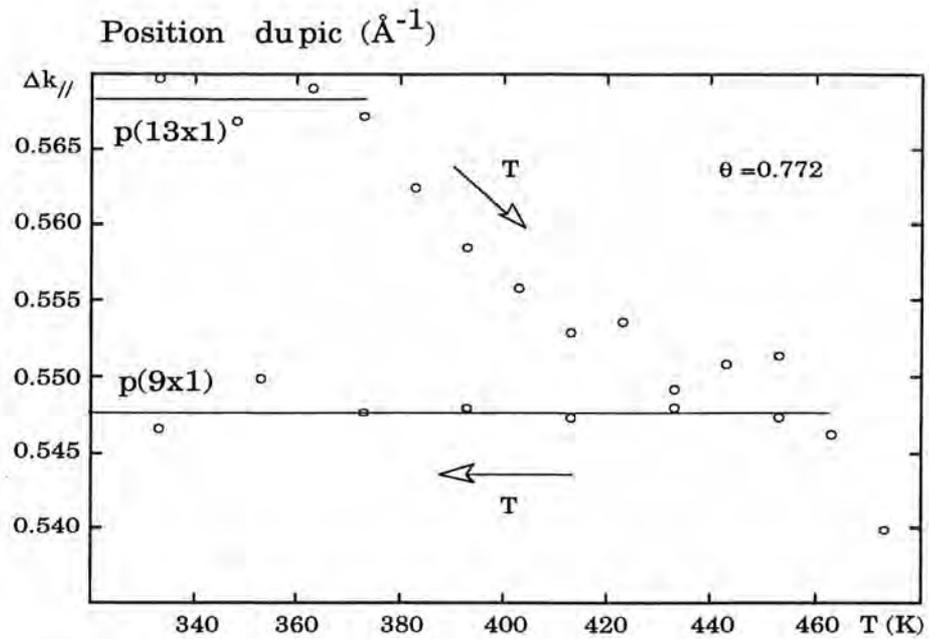


Figure 9.C.III : Evolution de la position du pic à $\theta = 0.772$ avec la température. Le pic quitte la position p(13x1) vers 380K pour atteindre la position p(9x1) vers 450K, qu'il conserve à basses températures.

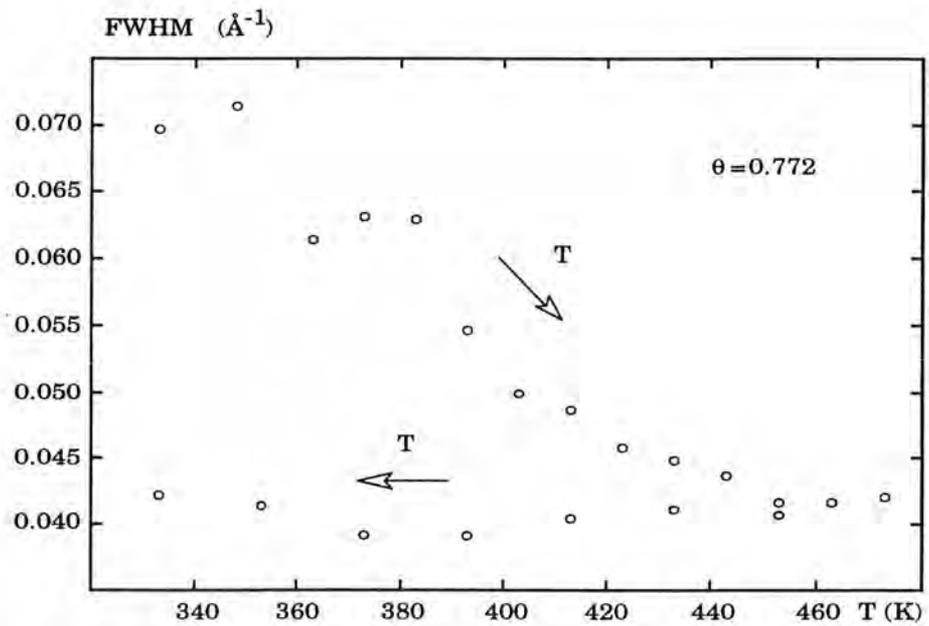


Figure 10.C.III : Evolution de la largeur du pic à $\theta = 0.772$ avec la température. Le pic atteint à $T = 450\text{K}$ sa largeur minimale qu'il conserve à basses températures.

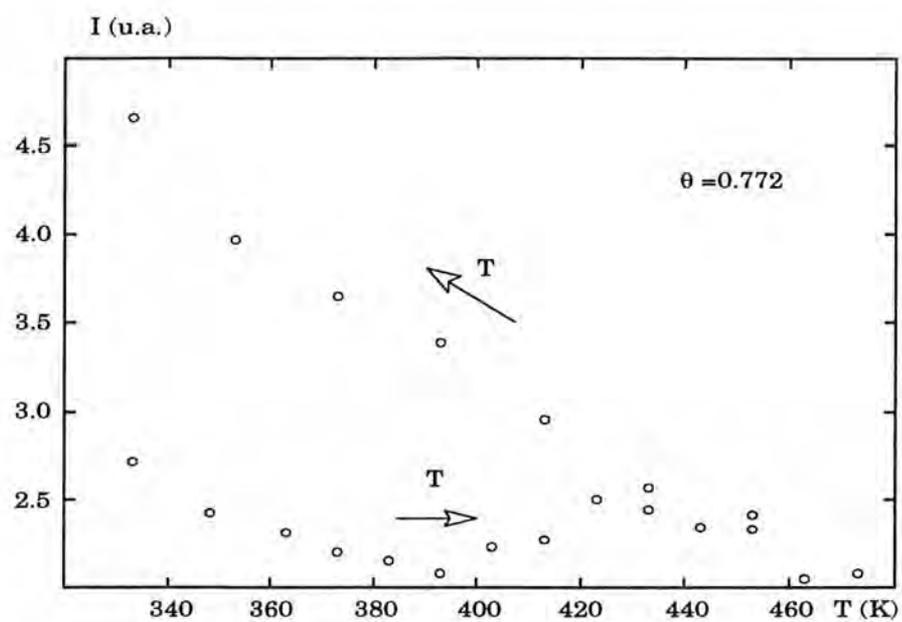


Figure 11.C.III : Evolution de l'intensité du pic à $\theta = 0.772$ avec la température.

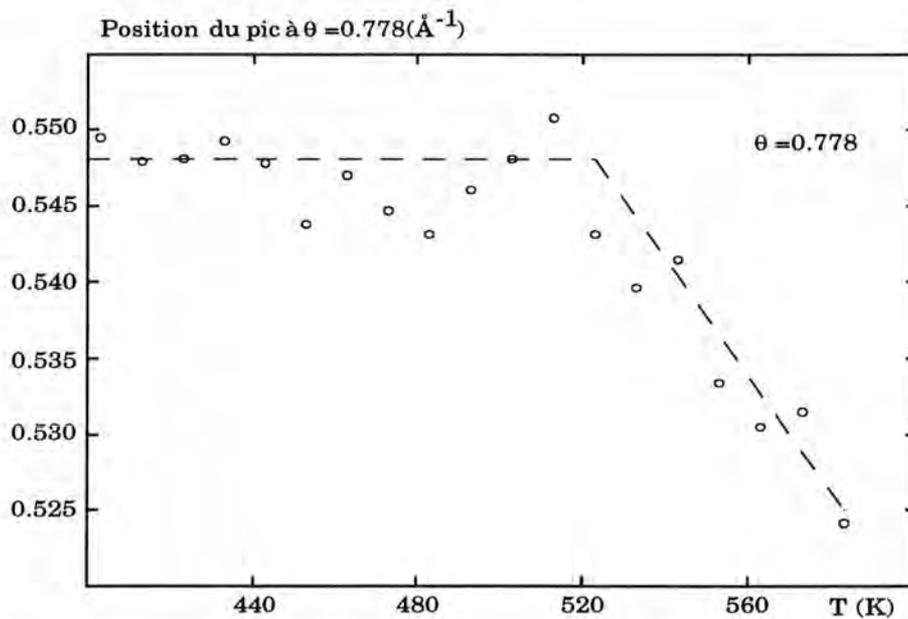


Figure 12.C.III : Position du pic à $\theta = 0.778$ en fonction de la température. Cette position reste globalement constante jusqu'à 510K ou 520K.

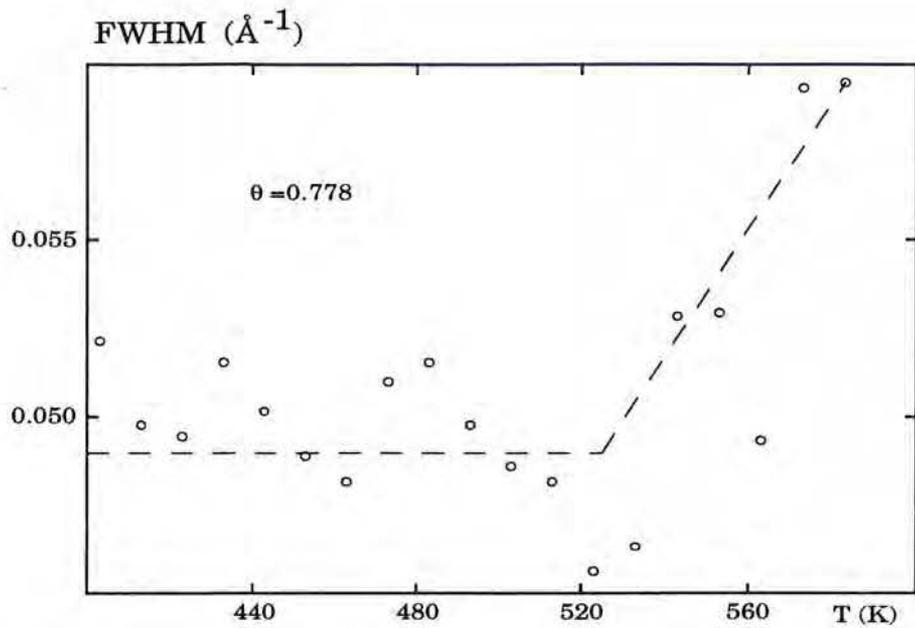


Figure 13.C.III : Largeur du pic à $\theta = 0.778$ en fonction de la température. Malgré la dispersion des points, cette largeur reste constante jusqu'à environ 520K.

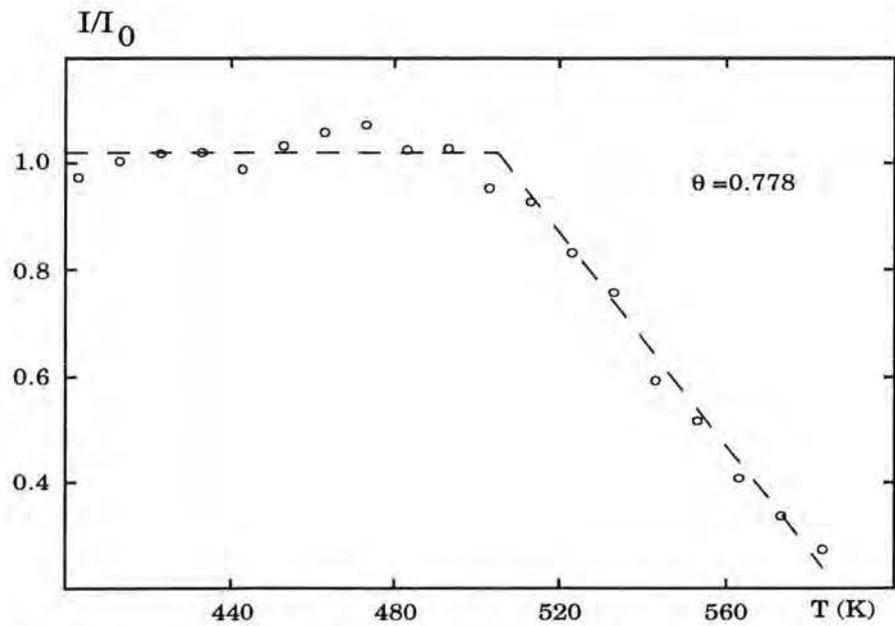


Figure 14.C.III : Intensité du pic à $\theta = 0.778$ en fonction de la température. Cette intensité reste constante jusqu'à environ 510K.

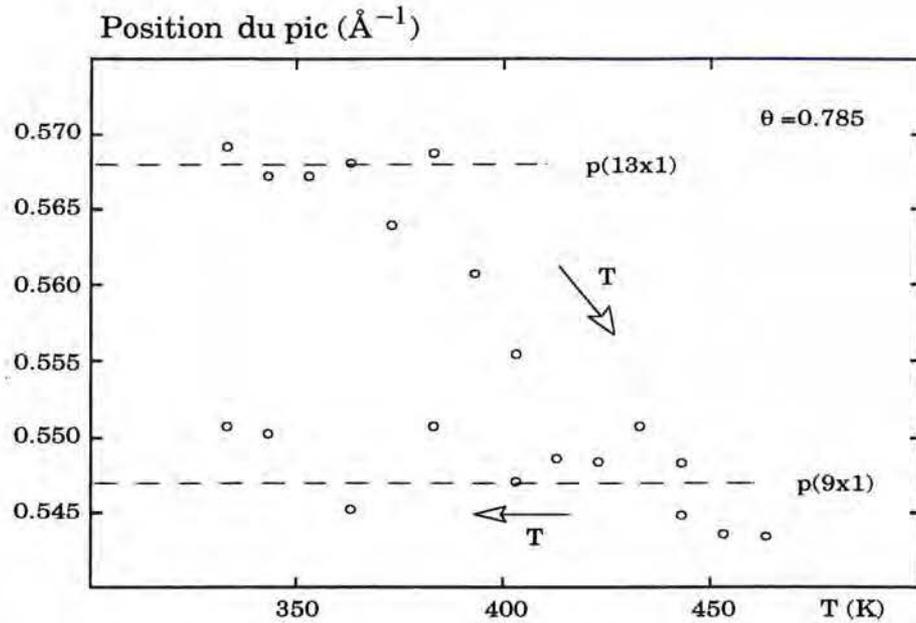


Figure 15.C.III : Evolution de la position du pic à $\theta = 0.785$ avec la température.

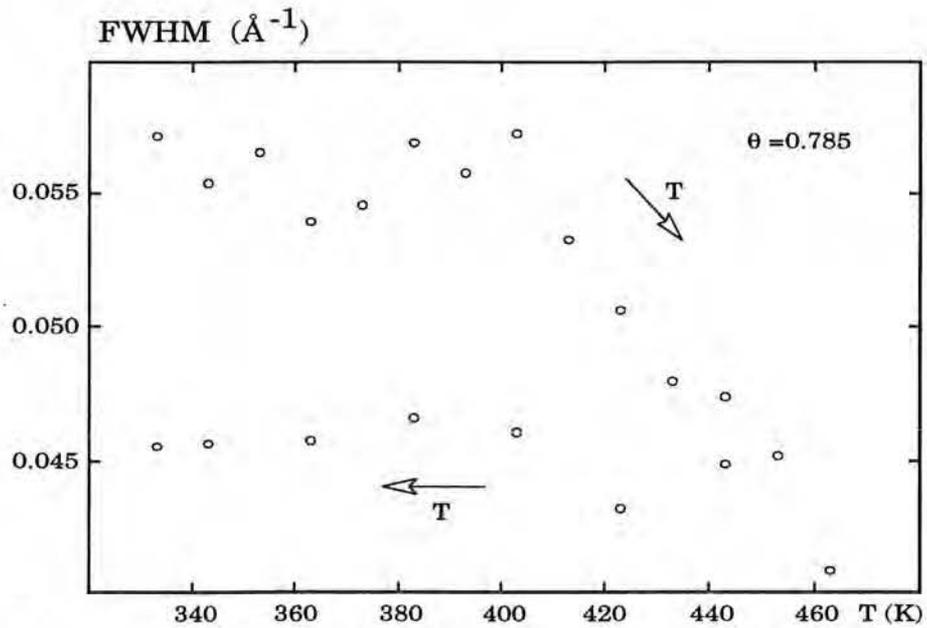


Figure 16.C.III : Evolution de la largeur du pic à $\theta = 0.785$ avec la température. La largeur diminue de 400K à 450K et conserve sa valeur minimale à basses températures.

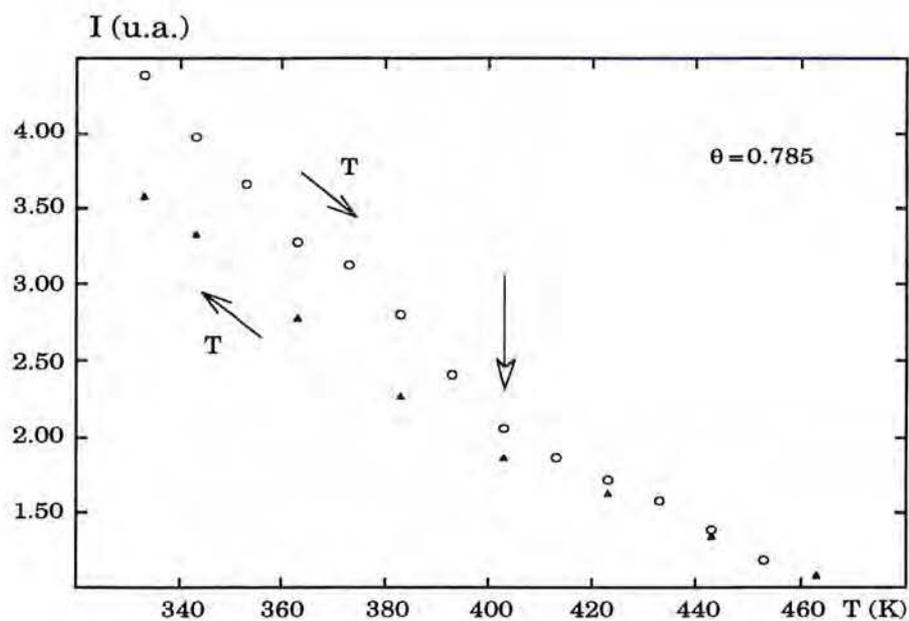


Figure 17.C.III : Evolution de l'intensité à $\theta = 0.785$ avec la température. On peut noter le changement de pente marqué à 400K. Les deux courbes se confondent à partir de 450K.

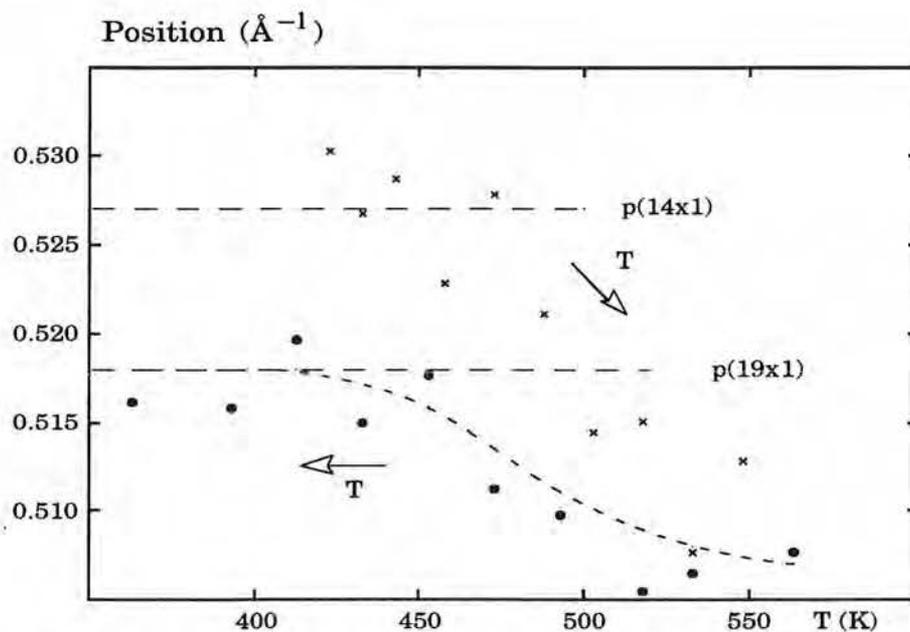


Figure 18.C.III : Evolution de la position à $\theta = 0.796$ avec la température. La position de départ est peut-être la position $p(14 \times 1)$. Le pic se stabilise sur la position $p(19 \times 1)$ lors de la descente en température.

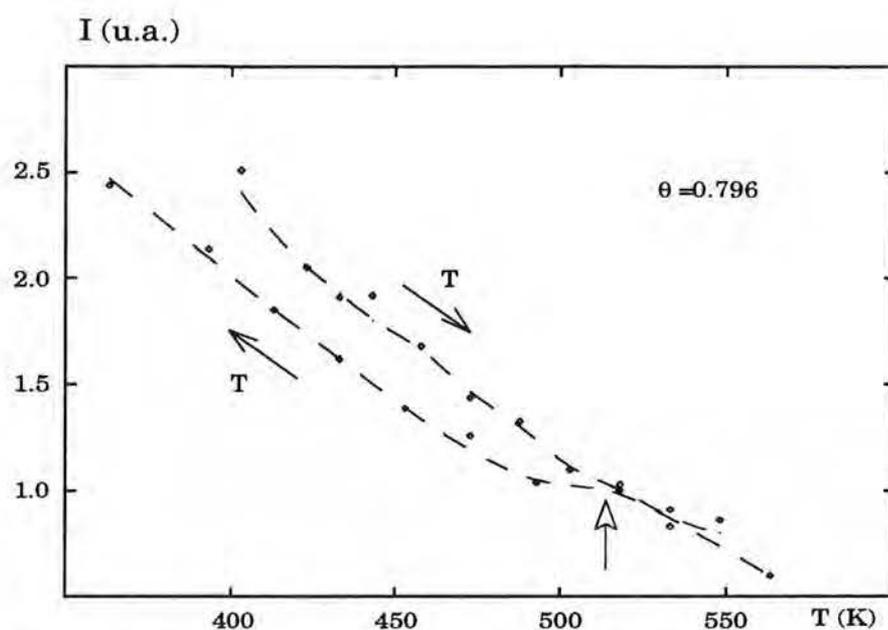


Figure 19.C.III : Evolution de l'intensité du pic à $\theta = 0.796$ avec la température. Le décrochement à 520K semble révéler une transition de phase.

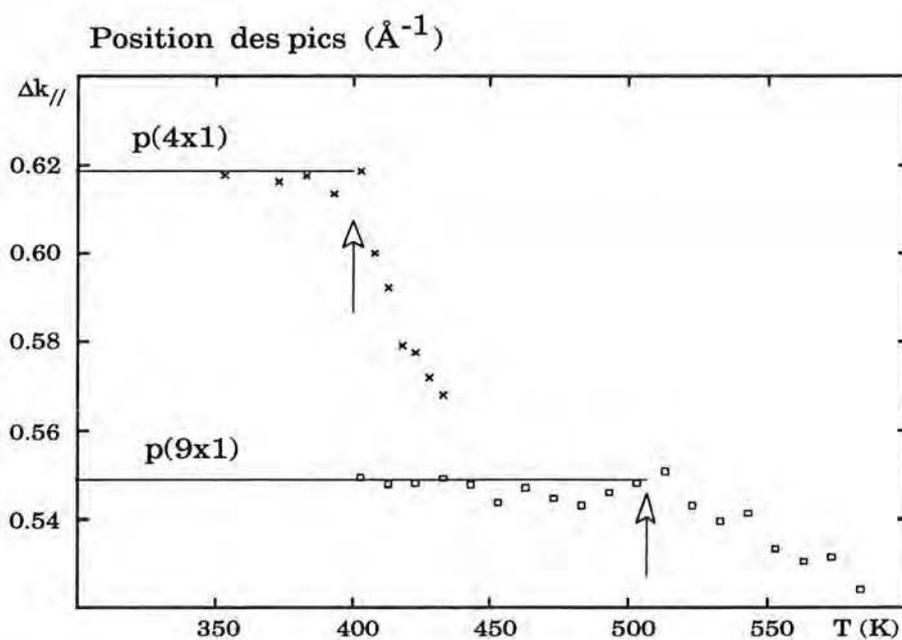


Figure 20.C.III : Températures de transition de phase des structures $p(4 \times 1)$ et $p(9 \times 1)$. Cette température est de l'ordre de 400K pour la $p(4 \times 1)$ et de 500K pour la $p(9 \times 1)$.

CHAPITRE C.IV

LE MODÈLE D'AUBRY

Parmi les concepts physiques permettant de comprendre la succession de structures observée, la notion d'escalier du diable paraît la plus adaptée à nos observations. Cette notion a été en particulier introduite par S. Aubry [14, 15] qui a développé le modèle de Frenkel et Kontorova à une dimension, dans l'optique d'appréhender physiquement des phénomènes de distorsion de l'ordre cristallin au sein des solides. Ces distorsions surviennent, par exemple, sous l'effet d'un champ extérieur périodique de période différente de celle du cristal. Nous verrons que l'analogie avec les phases bidimensionnelles ne présente pas d'obstacles particuliers.

I - LE MODÈLE À UNE DIMENSION

Le modèle unidimensionnel de Frenkel et Kontorova a été introduit en 1938 pour l'étude des dislocations, et met en scène une chaîne élastique d'atomes soumise à un potentiel périodique. Une approche continue de ce modèle mène à la théorie du soliton, mais dans ce cas, le vecteur d'onde de la modulation varie continûment en fonction des paramètres. Par contre, la résolution plus exacte proposée par Aubry préserve le caractère discret du système, et montre mathématiquement l'existence d'un escalier dit du diable dans la variation, en fonction des paramètres physiques du système, du rapport de commensurabilité des deux périodes en présence [15].

Dans ce modèle (figure 1.C.IV), l'adsorbat est donc représenté par une chaîne élastique d'atomes, distants d'une longueur L et reliés entre eux par des ressorts, la chaîne étant soumise à la tension μ . L'écart à la périodicité de la chaîne sans contrainte extérieure est provoquée par un potentiel périodique V d'amplitude λ , dont la période $2a$ est a priori quelconque par rapport à L .

Le paramètre principal de ce modèle est le rapport de commensurabilité $L/2a$, gouverné par la tension μ qui peut représenter dans un solide des grandeurs physiques telles que la pression, le champ électrique, etc... ainsi que par l'amplitude λ du potentiel qui est directement liée à la température.

Extrapolation à deux dimensions

Ce modèle unidimensionnel extrapolé par Aubry pour appréhender des phénomènes tridimensionnels, peut l'être aussi a priori pour étudier un système bidimensionnel. Certes, dans le premier cas les modifications structurales ne sont pas liées à un apport de matière (le dépôt de plomb pour nous). Il n'est pas question non plus dans les expériences 3D interprétées par Aubry, de deux espèces atomiques en présence dont l'une imposerait à l'autre sa périodicité, le potentiel périodique étant extérieur au système tridimensionnel.

La correspondance avec le modèle semble néanmoins assez naturelle. Le potentiel perturbant la maille spontanée du plomb illustre bien le potentiel corrugué de la surface de cuivre. L'amplitude du potentiel λ est bien fonction de la température, et dans notre cas la périodicité $2a$ du potentiel reste constante, égale à périodicité du cuivre. La tension μ se définit comme la pression bidimensionnelle sur la surface de plomb. Celle-ci est naturellement liée à la distance entre adatoms et par conséquent au taux de couverture, qui gouverne donc bien le rapport de commensurabilité $L/2a$.

II - LA RÉOLUTION PAR AUBRY

S. Aubry définit un Hamiltonien du système qui prend en compte le caractère discret des atomes de la chaîne. Soit u_i la position de l'atome et m_i la partie entière de $(u_i+a)/2a$, l'énergie potentielle associée aux positions u_i s'écrit:

$$\Phi(\{u_i\}) = \sum_i \left[\frac{1}{2}k(u_{i+1} - u_i)^2 + \frac{\lambda}{2}(u_i - 2m_i a)^2 - \mu(u_{i+1} - u_i) \right]$$

Dans cette écriture, on observe outre le terme élastique (k est le coefficient d'élasticité), deux termes dépendant des paramètres λ et μ . La compétition entre la période que le potentiel essaie d'imposer à la chaîne et la période naturelle de celle-ci lorsqu'elle est laissée libre se traduit alors, pour certaines valeurs des paramètres et en particulier de l'amplitude du potentiel, par des discommensurations périodiques de la chaîne. Celles-ci correspondent à l'accrochage du vecteur d'onde à certaines valeurs rationnelles [15].

Dans le modèle à une dimension, deux cas sont à envisager: Dans le premier (figure 2.C.IV a), l'amplitude λ est faible, inférieure typiquement à une valeur critique λ_c fonction de $L/2a$. La chaîne peut alors glisser sur le potentiel sans accrochage ni force de résistance, la distribution des atomes épousant le relief du potentiel. Dans ces conditions, à chaque μ et à chaque λ correspondent une position particulière de chaque atome. La structure est sans rapport de périodicité avec le potentiel V , et est donc incommensurable, dite avec glissement. A deux dimensions, ce cas est physiquement celui d'un solide flottant .

Le second cas apparaît lorsque l'amplitude du potentiel a atteint ou dépassé la valeur critique pour laquelle les atomes sont accrochés ponctuellement au fond des puits de potentiel (figure 2.C.IV b). Pour déplacer la chaîne, il faut alors que les atomes franchissent les cols du potentiel périodique qu'ils retrouvent à chaque période $2a$. D'un point de vue énergétique, chaque situation d'accrochage correspond à un minimum de l'énergie libre. C'est cette force d'accrochage qui entraîne la disparition des modes de glissement de la chaîne [14].

Création de structures commensurables de grande périodicité

Cette configuration, a priori incommensurable, correspond à des zones commensurables séparées par des défauts responsables de l'incommensurabilité. La phase est appelée dans ce cas par Aubry "incommensurable accrochée". En pratique les structures ancrées, lorsqu'elles sont effectivement à l'équilibre, ajustent leur maille pour devenir commensurables, quitte à adopter un ordre de commensurabilité élevé. En d'autres termes, les défauts se répartissent périodiquement et la maille adopte la périodicité des défauts. Sur l'exemple de la figure 2.C.IV, on observe une région commensurable avec 3 atomes par puits ($l/2a=1/3$), avec un défaut de quatre atomes dans le même puits. Les onze atomes de ces quatre puits constituent la maille d'une structure périodique, commensurable au potentiel V . Ce cas est typiquement celui des structures de longues mailles observées, commensurables au substrat et intermédiaires entre la $p(4 \times 1)$ et la $p(5 \times 1)$.

Le cas particulier du système Pb/Cu(110) diffère cependant de l'exemple illustré précédemment, en ce sens que la distance moyenne entre atomes de plomb est supérieure à la périodicité du cuivre (soit $L > 2a$). Une représentation formellement mieux adaptée est ainsi donnée aux figures 3.C.IV et 4.C.IV. Elles illustrent à une dimension un exemple de structure incommensurable avec glissement et différents exemples de structures accrochées en fonction de la densité.

On voit qu'à densité croissante, ces "incommensurables" qui sont en fait commensurables sur plusieurs sites passent par des périodes dont la progression n'est pas linéaire : 7, 5, puis 8 et enfin 6 sites dans les exemples proposés. Seul le rapport (nombre d'atomes/nombre de sites) pour une période est naturellement linéaire avec la densité.

Apparition des structures correspondant aux commensurabilités simples

Le passage d'une structure ancrée à une autre se fait par la variation de la tension de la chaîne (variation de la densité dans notre cas), ou de l'amplitude du potentiel (donc de la température). Si l'on considère ce dernier paramètre, il existe pour chaque rapport de commensurabilité $L/2a$ une valeur critique de l'amplitude du potentiel $\lambda_c(L/2a)$

correspondant à la transition entre une situation incommensurable avec glissement et une situation commensurable.

Aubry a fourni la clef d'une approche théorique de l'escalier du diable en montrant que cette fonction $\lambda_c(L/2a)$ présente des minima lorsque le rapport $L/2a$ passe par des valeurs rationnelles simples : 1, 1/2, 1/3, etc...

Pour une amplitude du potentiel λ donnée, un certain nombre de ces minima remplissent ainsi la condition d'accrochage des structures correspondantes:

$$\lambda > \lambda_c(L/2a)$$

Si l'on représente le rapport $L/2a$ à λ donné en fonction du second paramètre μ (voir figure 5.C.IV - a), on a donc alternance de plateaux correspondant à cette condition et de variations continues de $L/2a$ correspondant à la condition symétrique :

$$\lambda < \lambda_c(L/2a)$$

Dans cette représentation, l'étude de la fonction $\lambda_c(L/2a)$ prévoit par ailleurs une distribution de la taille des plateaux en fonction de la simplicité du rapport atteint par $L/2a$.

Ceci se traduit dans notre cas par la prévision de la persistance prolongée, particulièrement en taux de couverture, des structures de commensurabilité les plus simples : $p(13 \times 1)$, $p(9 \times 1)$, $p(14 \times 1)$. Autre fait remarquable, la construction de Farey qui nous a fourni la succession des phases bidimensionnelles observées est à la base du modèle d'Aubry pour prédire précisément quelles structures apparaîtront et donner l'ordre d'apparition des structures commensurables.

La succession (infinie) des rationnels existant entre deux nombres donne lieu à une succession de marches appelée escalier du diable. Le diable est évoqué pour illustrer le fait que chaque marche est donc susceptible de dévoiler, sous certaines conditions, une infinité d'autres marches.

III - COMMENTAIRES SUR L'ESCALIER DU DIABLE

Nos résultats expérimentaux portent essentiellement, en relation avec ce modèle, sur l'accrochage des différentes structures en fonction du taux de couverture et non en fonction de la température. Envisager un escalier du diable en température présente d'ailleurs un problème de matière dans notre cas, car si un solide tridimensionnel peut sous l'effet de la température changer de structure en réduisant son volume, pour une couche adsorbée cela correspond à l'apparition de défauts de densité dans la couche de surface.

Nous allons donc apporter quelques commentaires sur l'évolution de nos structures en taux de couverture, à la lumière de cette théorie. Nous délaisserons désormais les variables λ et μ au profit de leurs variables associées T et θ . Notons que dans cette théorie, λ et μ ont un rôle parfaitement analogue vis-à-vis de $L/2a$: Aubry calcule des escaliers du diable pour $L/2a$ en fonction de μ à λ constant, ou de λ à μ constant.

Dans ce modèle, le rapport $L/2a$ varie donc de façon continue avec le paramètre physique L commandé par θ , tout en présentant une partie constante à chaque fois que $L/2a$ atteint une valeur rationnelle simple.

Ce comportement s'explique physiquement par le fait que l'énergie du système pour une structure commensurable dépend de la position des atomes dans la maille, et que cette position s'ajuste pour minimiser l'énergie. Ce gain d'énergie par blocage de la position atomique ne peut être réalisé pour une structure incommensurable avec glissement. Le système préfère donc conserver le rapport $L/2a$ à des valeurs rationnelles dans un certain intervalle de variation des paramètres, quitte à perdre un peu d'énergie élastique.

Une infinité de marches potentielles

La variation de $L/2a$ passe dans tout intervalle considéré par une infinité de rationnels, et donc présente en théorie une infinité de parties constantes en fonction de θ à T donnée. En réalité, outre le fait que l'imprécision instrumentale ne nous donne accès qu'aux marches d'une certaine largeur, nous avons vu que selon la valeur de T , certaines marches s'élargissent considérablement au détriment des marches voisines. A θ variable, cette largeur est donc gouvernée par la température T , en fonction de laquelle la physionomie de l'escalier du diable évolue radicalement.

Ainsi à haute température, seules quelques marches apparaissent, correspondant aux valeurs rationnelles les plus simples. Ces marches ont une largeur faible, et sont séparées par des zones où $L/2a$ varie régulièrement, c'est-à-dire passent par une infinité de marches infiniment étroites. Cette courbe à l'allure plutôt ordinaire est appelée escalier du diable incomplet (figure 5.C.IV - a). A la limite, pour une température suffisamment élevée, toutes les marches apparentes peuvent avoir disparues.

Par contre, lorsque l'on diminue la température, les zones de stabilité des structures commensurables d'ordre simple s'élargissent, et d'autres marches se développent au sein des zones continues, le tout au détriment de ces parties continues qui finissent par complètement disparaître (pour $\lambda > \lambda_{\text{cmax}}(L/2a)$). On obtient dès lors un escalier du diable complet (figure 5.C.IV - b), dont les marches continuent du reste de s'élargir avec la diminution de la température, au profit des structures commensurables de période simple, et au détriment cette fois des commensurabilités d'ordre plus élevé qui disparaissent elles-

mêmes progressivement (par exemple à température ambiante, on n'a plus que la $p(9 \times 1)$ comme structure intermédiaire).

Moins de marches à basses températures

En pratique, lorsque la température est basse, certaines structures commensurables peuvent donc être totalement occultées par la persistance de la structure précédente, ou au mieux apparaître avec un retard à la transformation important. Une faible variation du rapport de commensurabilité peut en effet donner lieu à des transformations locales considérables, en exigeant un déplacement de certains atomes sur des distances devenues importantes. Le passage entre deux structures de rapport $L/2a$ voisin suppose énergétiquement le franchissement de la barrière de potentiel qui les sépare, et celui-ci peut advenir dans des conditions de retard telles que la ou les structures suivantes sont sautées au profit d'une structure plus lointaine.

Une particularité de l'escalier du diable, prévue par le modèle, est que ce retard dans l'obtention des structures entraîne un hystérésis global de la transformation, d'autant plus grand que les barrières de potentiel sont élevées, et tout-à-fait caractéristique d'un escalier du diable complet. Nous n'avons naturellement pas pu observer cette hystérésis sur l'escalier du diable en taux de couverture, car il aurait fallu pour ce faire désorber de la matière de façon très précise, mais nous avons constaté des retards importants dans l'établissement des structures les plus denses (en particulier la structure $p(5 \times 1)$).

L'escalier du diable en fonction de la température

En fait, un escalier du diable en fonction du taux de couverture se double théoriquement d'un second en fonction de la température (équivalence des paramètres λ et μ dans le modèle d'Aubry). Celui-ci résulte de l'apparition successive, à température croissante, de nouvelles plages d'existence de structures dont les mailles plus denses sont plus stables à haute température. Quelques éléments, trop rares pour être concluants, nous conduisent à supputer l'existence d'un tel phénomène, tronqué par la proximité en température de la fusion de surface.

L'un de ces éléments est l'existence sans ambiguïté de la structure $p(13 \times 1)$ à $\theta = 0.75$ dans l'expérience à 403 K. Cette présence en lieu et place de la structure $p(4 \times 1)$, ou de la structure "incommensurable" censée lui succéder à haute température (voir Liang et col. figure 6.C.I), montre la possibilité de l'existence de plusieurs structures commensurables selon la température à un taux de couverture donné.

Un autre élément significatif est l'observation de l'ébauche d'un tel escalier lors de l'étude à température croissante de la structure $p(4 \times 1)$: le paramètre reste en position $p(4 \times 1)$ jusqu'à environ 400 K, puis varie et marque un palier en position $p(17 \times 1)$, première

structure suivant la $p(4 \times 1)$ dans la construction de Farey. Il s'agit néanmoins d'une ébauche d'escalier, car le pic atteint la position de la seconde structure, la structure $p(13 \times 1)$, au dernier point de l'expérience, ce qui ne permet pas d'observer une troisième marche éventuelle.

Néanmoins, entre ces deux expériences, trois structures données par la construction de Farey sont apparues au même taux de couverture pour des températures différentes, ce qui suggère donc bien l'existence d'un escalier du diable en fonction de la température.

IV - CONCLUSIONS

Ce modèle unidimensionnel paraît particulièrement adapté au système Pb/Cu(100), en raison de l'anisotropie marquée du substrat, ainsi que de toutes les surstructures quasi-unidimensionnelles qui apparaissent dans la région de couverture étudiée. Rappelons que les structures observées ont une périodicité de 4 à 19 sites dans la direction des canaux, contre un seul site perpendiculairement, ce qui n'empêche pas néanmoins les glissements perpendiculaires aux canaux.

Une bonne correspondance avec le modèle d'Aubry

Qualitativement, les variations expérimentales du vecteur d'onde en fonction du taux de couverture suivent parfaitement les lois de l'escalier du diable définies précédemment. D'abord, les structures commensurables observées correspondent aux rationnels les plus simples donnés par la construction de Farey, et seules les structures données par cette construction existent : par exemple la structure $p(18 \times 1)$ (deux mailles $p(4 \times 1)$ alternées avec deux mailles $p(5 \times 1)$) ne peut exister car la structure $p(9 \times 1)$ plus simple apparaît pour le même taux de couverture. Ceci n'est pas seulement fonction de la taille de la maille à stabiliser, car la structure $p(19 \times 1)$ apparaît pour un autre taux de couverture.

Ensuite, la longueur de chaque marche est fonction croissante de la "simplicité" de ces rationnels: la $p(9 \times 1)$, structure intermédiaire de maille la plus courte bénéficie d'une large région d'existence, alors que les structures de plus longues périodicités observées $p(17 \times 1)$ et $p(19 \times 1)$ ont une existence éphémère traduisant des marches étroites de l'escalier du diable. L'escalier du diable en fonction de la température reste hypothétique et n'a pas été clairement mis en évidence par nos expériences, malgré quelques présomptions.

Notons néanmoins que ce modèle n'explique pas l'existence de la transition du premier ordre observée par exemple entre la $p(4 \times 1)$ et la $p(13 \times 1)$ à 348K. La présence d'un escalier du diable suppose en effet qu'à chaque taux de couverture, la phase s'homogénéise en relaxant ses défauts intrinsèques et en ajustant sa maille. Une transition du premier ordre concerne une couche dont l'homogénéité à l'équilibre est rompue par la croissance d'une seconde phase dans la phase mère. Cela signifie en particulier que la maille de celle-

ci s'accroche et persiste dans certaines zones. Cette transformation locale de $p(4 \times 1)$ en $p(13 \times 1)$ est-elle le fait d'un gradient de densité dans la couche de plomb ? Non cependant, si l'on en croit l'expérience à 0.766 qui montre la coexistence des structures $p(4 \times 1)$ et $p(13 \times 1)$ après chauffage, et donc à l'équilibre. On a donc bien un "saut" local de densité, le système préférant la démixtion à une solution intermédiaire de grande commensurabilité.

En réalité, la transition entre les structures commensurables n'est pas définie dans le modèle d'Aubry, puisqu'elle correspond à une discontinuité de la fonction mathématique correspondante. Mais l'existence théorique d'une infinité de structures entre deux structures accrochées suppose implicitement une transition d'ordre "supérieur à un" entre celles-ci. C'est là l'une des limites de ce modèle qu'Aubry reconnaît lui-même [14].

L'escalier du diable : un phénomène physique universel

Les escaliers du diable sont courants dans les systèmes de dimension supérieure à deux : le cérium d'antimoine CeSb ou la structure magnétique de l'erbium (figure 6.C.IV) en sont deux exemples caractéristiques [13] (voir la revue faite par P. Bak en 1982 [17]). Cependant M. den Nijs [18] fait remarquer qu'en 3D, les parois sont des interfaces bidimensionnels dont les distances ne fluctuent pas selon les méandres qu'on observe à deux dimensions (du moins pas avant la transition rugueuse). Sur une surface en effet, les parois ne restent pas parallèles mais serpentent avec des oscillations qui sont fonctions de la température de la surface. Ces méandres détruisent les escaliers du diable pour toute température, excepté en présence d'interaction entre parois de portée suffisamment longue ou encore d'un champ extérieur préservant une partie de l'escalier du diable. En l'absence d'un tel champ, c'est donc bien des interactions à très longue portée que nous devons envisager dans notre cas.

Les fluctuations des parois dans les structures de surface expliquent que le phénomène de l'escalier du diable soit beaucoup plus rare en deux dimensions. Peu de systèmes à notre connaissance présentent ce phénomène caractérisé comme il semble l'être pour le système Pb/Cu(110), à la quasi-complétion de la monocouche. Parmi ceux-ci, B. N. J. Persson [19] a étudié le cas du CO/Cu(100) qui présente dans son diagramme des phases une série de structures éphémères dont les densités suivent la succession des rationnels simples donnée par la construction de Farey.

Le rapprochement de nos résultats du modèle décrivant l'escalier du diable ne leur apporte peut-être pas fondamentalement d'explications physiques supplémentaires, par rapport à des considérations purement énergétiques. Cependant, il permet de justifier en particulier la présence et l'ordre d'apparition des structures intermédiaires, et de formaliser le caractère éphémère de certaines d'entre elles. Il permet surtout d'expliquer la multiplication des structures intermédiaires lorsque la température de la couche augmente.

Il propose d'un point de vue général une représentation imagée ainsi qu'une modélisation élégante de la plupart des phénomènes observés. Il relève enfin l'analogie avec une notion théorique développée dans et pour d'autres domaines de la physique, et illustre le caractère universel d'un comportement de notre système bidimensionnel qui présente des caractères communs avec certaines structures magnétiques ou certains monocristaux massifs soumis à des conditions extérieures particulières.

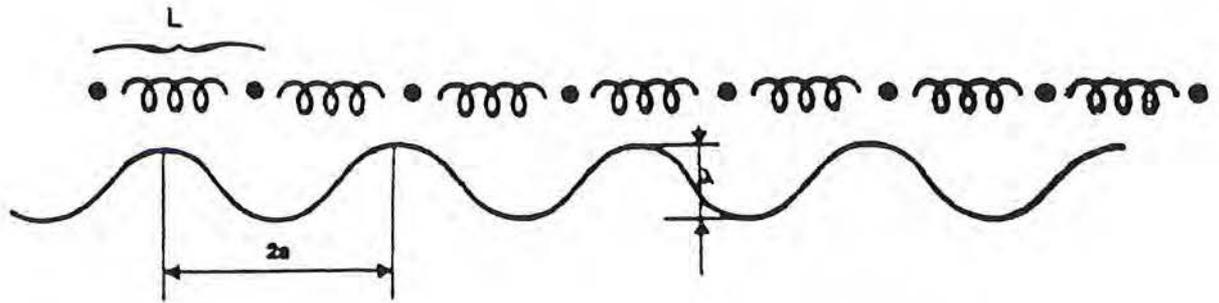


Figure 1.C.IV Schéma classique du modèle à une dimension de Frenkel et Kontorova.

Une chaîne élastique d'atomes distants de L (la surstructure de plomb dans notre cas) est soumise à un potentiel périodique de période $2a$ (le potentiel de corrugation du cuivre dans notre cas).

Le rapport $L/2a$ peut varier en fonction de λ (l'amplitude du potentiel liée à la température) et en fonction de μ (la tension de la chaîne, ou dans notre cas la pression bidimensionnelle fonction du taux de couverture).

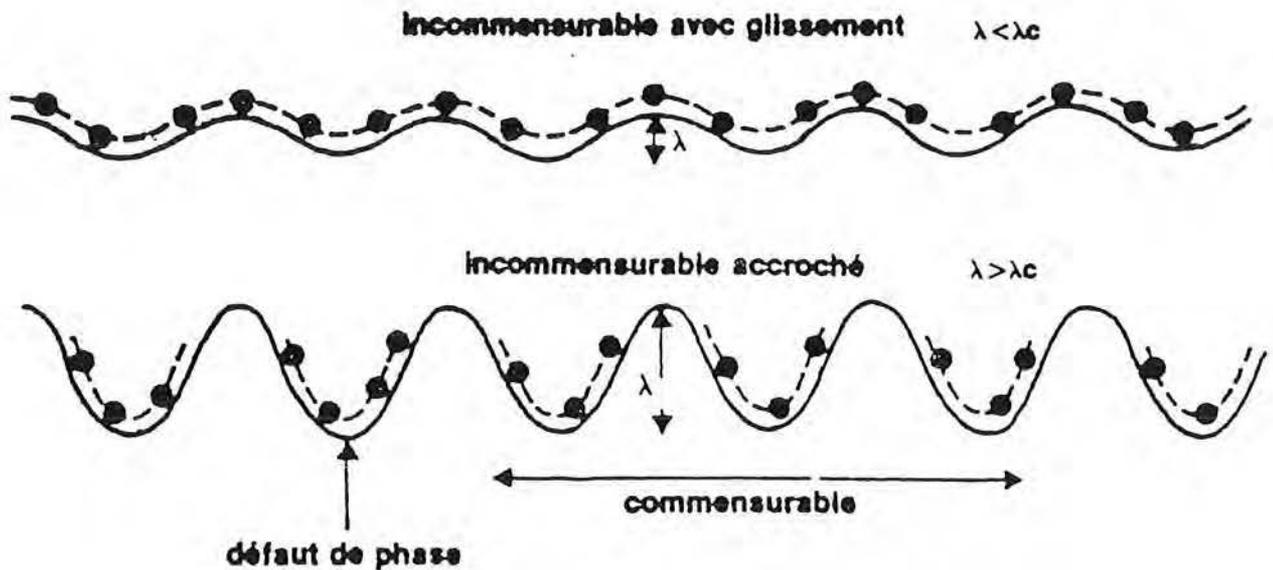


Figure 2.C.IV : Structure incommensurable avec glissement ou accrochée, selon la température (fonction de λ). Cas classiquement illustré où $L < 2a$ [14] :

a) Si λ est suffisamment faible la chaîne peut glisser sans force de résistance. On parle d'**incommensurable avec glissement**.

b) Lorsque $\lambda > \lambda_c$, le déplacement de la chaîne implique de surmonter les barrières du potentiel. Il correspond à des sauts discontinus des atomes d'un minimum de potentiel à l'autre. Aubry parle d'**incommensurable accroché**, formé de zones commensurables et de défauts de phase [14].

Si les défauts sont uniformément répartis, on a en fait affaire à un **commensurable de longue périodicité**, englobant le défaut de phase (ici une période de 13 atomes).

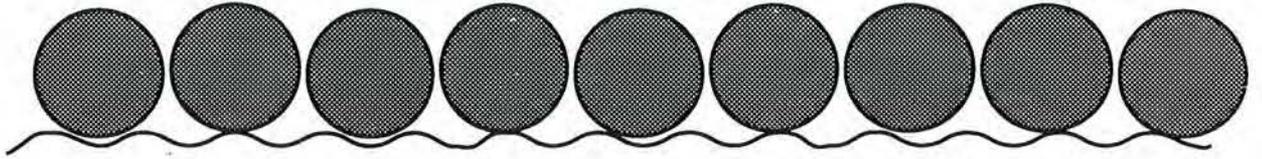


Figure 3.C.IV : Exemple de structure incommensurable avec glissement dans le cas où la périodicité des atomes est supérieure à la périodicité du potentiel.
 Les atomes "glissent" sur le potentiel et leur distribution est essentiellement fonction des interactions qu'ils ont entre eux.

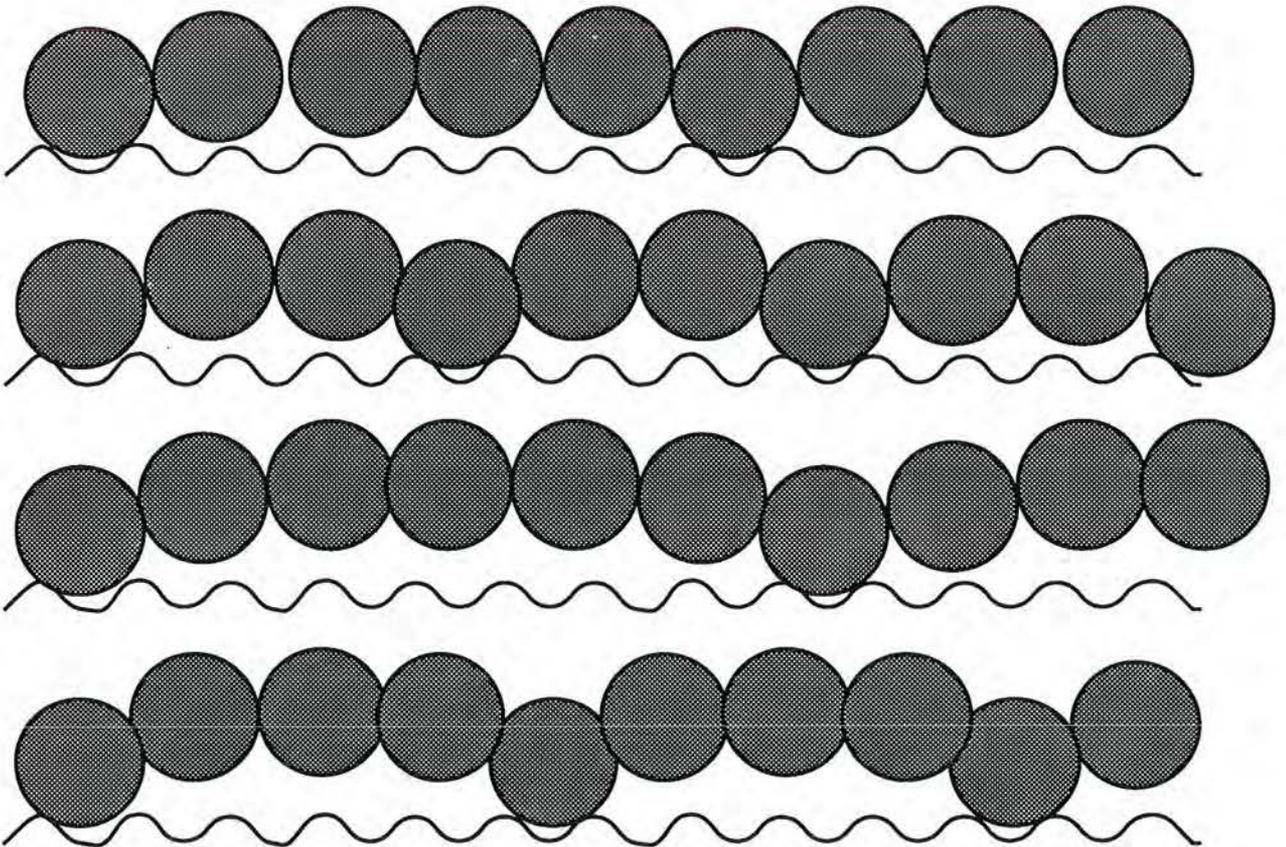


Figure 4.C.IV : Exemple de structures "incommensurables" accrochées dans le cas où la périodicité des atomes est supérieure à la périodicité du potentiel.
 A densité croissante, les atomes se positionnent "en site" de façon périodique, la périodicité n'évoluant pas de façon monotone avec la densité.

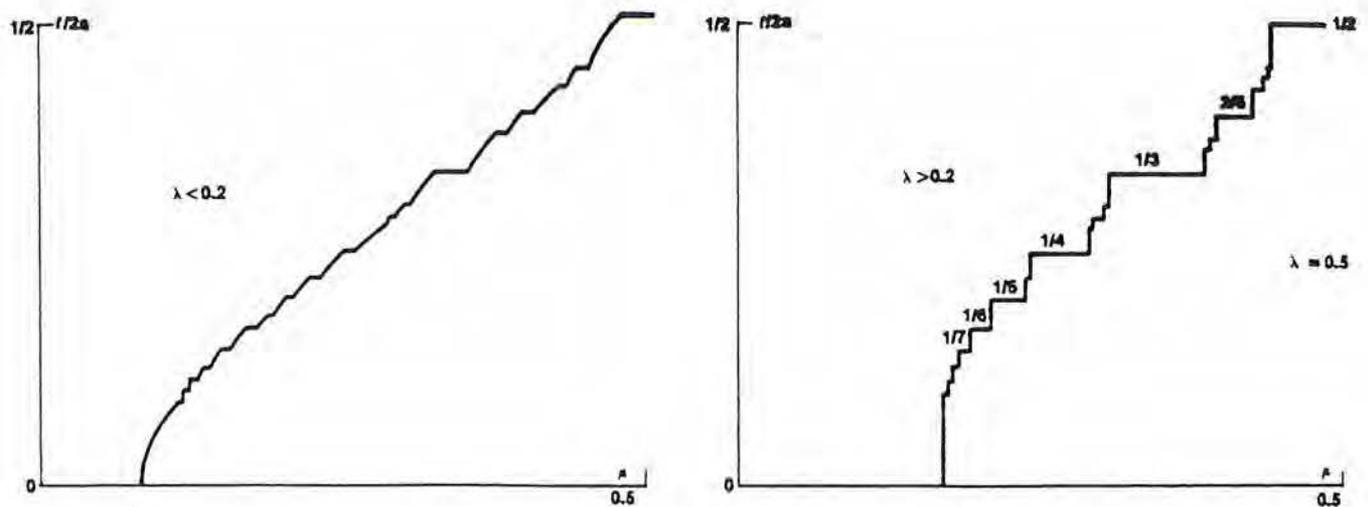


Figure 5.C.IV : Exemples de comportement en escalier du diable (D'après Aubry [14])

$L/2a$ en fonction de μ , pour deux valeurs de λ :

a) Pour λ faible (haute température) l'escalier du diable est incomplet : les parties constantes sont étroites et souvent négligeables.

b) Pour λ élevé (basse température) on a un escalier du diable complet : la courbe ne contient plus que des parties constantes, donnant une allure en escalier caractéristique. Lorsque λ est très grand les marches sont très marquées mais leur nombre est réduit.

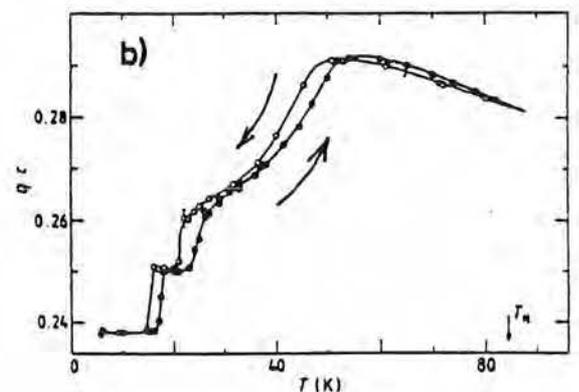
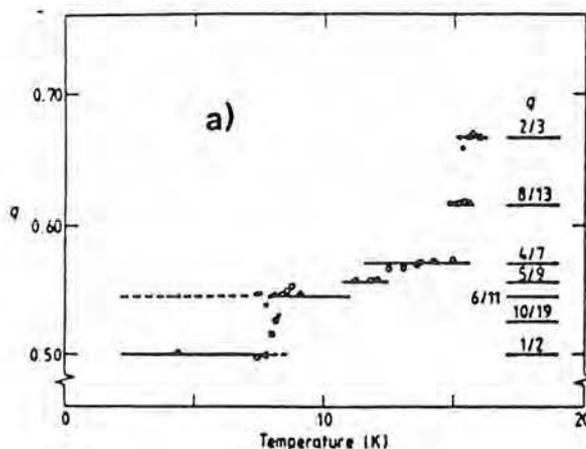


Figure 6.C.IV : Exemples d'escaliers du diable dans les systèmes tridimensionnels. (rapportés par Vallet [13])

Variation du vecteur d'onde (rapporté à celui de la périodicité du réseau) en fonction de la température :

a) du cérium d'antimoine CeSb (Fischer et col. 1978)

b) de la structure magnétique de l'erbium (Habenschuss et col. 1974). Une partie de la courbe varie continûment (phase incommensurable).

CHAPITRE C.V

DIAGRAMME D'ÉQUILIBRE

Nous allons examiner comment peut se traduire, sur le diagramme d'équilibre de l'énergie libre, certaines des particularités observées dans cette région de taux de couverture.

Le diagramme d'équilibre du domaine compris entre $\theta = 0.75$ et 0.80 est donné par les différentes valeurs de l'énergie libre dans ce domaine. Ce diagramme est défini comme binaire, c'est-à-dire qu'il intéresse deux constituants dont les proportions respectives dans le mélange varient. Dans notre cas, nous avons le choix des espèces à considérer. Nous pouvons prendre l'aire de la surface ou le nombre de sites comme limite de notre système, et construire le diagramme binaire atomes de plomb/lacunes. On aurait bien alors comme bornes du diagramme 100% de lacunes pour le cuivre nu et 0% à la complétion de la $p(5 \times 1)$. Notre domaine $p(4 \times 1) \rightarrow p(5 \times 1)$ constituerait une région de ce diagramme.

Plus judicieux peut-être, dans cette plage de taux de couverture, est de considérer les espèces "maille de $p(4 \times 1)$ /maille de $p(5 \times 1)$ ". Selon notre modèle de construction des phases intermédiaires, ces deux mailles sont en effet les seules à apparaître dans ce domaine, et la proportion de l'une diminue progressivement au profit de l'autre. Nous opterons pour cette représentation.

I - LES TRANSITIONS DU PREMIER ORDRE

L'énergie libre pour ce type de transition est schématisée figure 1.C.V. Illustrons notre commentaire par l'exemple de la transition entre les structures $p(4 \times 1)$ et $p(13 \times 1)$. A la composition de A, la structure $p(4 \times 1)$ est stoechiométrique : elle est cristallographiquement "parfaite" à l'équilibre. Entre A et B, les atomes en excès engendrent quelques défauts sans, toutefois, modifier la périodicité de base $p(4 \times 1)$. Les fluctuations de phase, dans cette région, augmentent l'enthalpie libre du système et donc s'amortissent d'elles-mêmes.

Par contre, entre B et C, correspondant aux points d'inflexion de la courbe, toute fluctuation permet au système d'abaisser son énergie, et l'hétérogénéité de ce système se développe alors naturellement jusqu'à la démixtion de la phase mère en deux phases stoechiométriques $p(4 \times 1)$ et $p(13 \times 1)$, dans des proportions données par la règle du levier.

Entre C et D, enfin, l'intégrité de la phase $p(4x1)$ restante n'est plus préservée par le gain d'énergie qu'elle représentait précédemment, et le système tend à l'équilibre vers une $p(13x1)$ avec quelques lacunes.

On peut supposer que toutes les transitions observées dans cette étude sont de ce type. Cependant, à partir de la densité de la $p(9x1)$, les domaines de coexistence des structures (correspondant aux domaines spinodaux) sont trop étroits pour être observés. Ainsi la $p(13x1)$ et la $p(9x1)$, la $p(9x1)$ et la $p(14x1)$ ou la $p(14x1)$ et la $p(19x1)$ ne sont observées en coexistence que lors d'une inhomogénéité de densité de la couche (attestée par la présence de trois structures).

II - STABILITÉ DE LA STRUCTURE $P(9X1)$

De toutes les phases intermédiaires entre $p(4x1)$ et $p(5x1)$, la structure $p(9x1)$ a été identifiée comme la plus stable, c'est-à-dire que le puits de potentiel correspondant, ou encore le minimum local de l'énergie libre, est le plus profond et surtout le plus large. Sa profondeur est donnée par la température de transition de la $p(9x1)$. Sa largeur, exceptionnelle dans cette gamme de taux de couverture, s'étend de 0.77 à 0.785, soit près tiers de ce domaine qui compte potentiellement une infinité de structures intermédiaires.

Cette largeur considérable peut expliquer la non-observation de transitions du premier ordre, entre $p(13x1)$ et $p(9x1)$ d'une part et $p(9x1)$ et $p(14x1)$ d'autre part. En effet, la différence de taux de couverture entre les deux points d'inflexion, qui définit le domaine de coexistence, diminue sensiblement avec l'énergie libre des phases stoechiométriques (voir figure 2.C.V), d'où la difficulté d'observation d'une coexistence discrète.

III - EVOLUTION DE LA RÉGION $P(4X1) \rightarrow P(9X1)$ AVEC LA TEMPÉRATURE

Une première question consiste à se demander comment peut se traduire sur le diagramme d'équilibre l'apparition de la $p(17x1)$ à 370K, en coexistence avec la $p(4x1)$, alors qu'elle n'apparaît pas à plus basses températures, et qu'à 400K c'est la $p(13x1)$ qui existe pour le même taux de couverture.

On sait que les régions de coexistence, ou de démixion de phase, sont délimitées par la spinodale définie comme l'ensemble des points d'inflexion entre les deux minima de l'énergie libre correspondant aux deux structures. La remarque essentielle dans notre cas est que le domaine spinodal s'accroît lorsque la température augmente, c'est-à-dire que la région de coexistence entre les points d'inflexion s'élargit.

Notre hypothèse est donc que pour un taux de couverture donné, légèrement supérieur à la $p(4x1)$, on se trouve encore à basses températures (350 K) dans la région $p(4x1)$ (figure 3.C.V a), alors qu'à 370K l'évolution de l'énergie libre place la phase dans le domaine de

démixtion $p(4 \times 1) + p(17 \times 1)$ (figure 3.C.V b). A une température supérieure, 380K ou 390K, la disparition complète du maximum d'énergie libre entre la $p(4 \times 1)$ et la $p(17 \times 1)$ conduit à la structure du minimum d'énergie le plus proche, en l'occurrence la $p(17 \times 1)$ (figure 3.C.V c). Cette hypothèse peut interpréter le court accrochage de la structure en position $p(17 \times 1)$ lors de l'étude à température variable de la $p(4 \times 1)$. Enfin, à 400K, c'est la $p(13 \times 1)$ qui est la structure d'équilibre malgré l'éloignement de sa complétion, par la disparition du maximum d'énergie entre la $p(17 \times 1)$ et la $p(13 \times 1)$ (figure 3.C.V d). L'existence de la $p(13 \times 1)$ au taux de complétion de la $p(4 \times 1)$ exprime simplement le fait que le minimum d'énergie le plus proche dans cette région est centré sur la $p(13 \times 1)$.

Cette représentation assez spéculative de l'évolution de l'énergie libre présente l'intérêt de fournir une interprétation globale et complète de tous les phénomènes observés dans ce domaine de taux de couverture. Elle permet en particulier d'expliquer l'existence, à des compositions non-stoechiométriques, de structures loin de leur complétion théorique.

IV - LE "SAUT" DES STRUCTURES $P(17 \times 1)$ ET $P(13 \times 1)$ À BASSES TEMPÉRATURES

On peut également se demander pourquoi la phase préfère se décomposer en $p(4 \times 1) + p(13 \times 1)$ ou même en $p(4 \times 1) + p(9 \times 1)$ plutôt qu'en $p(4 \times 1) + p(17 \times 1)$, alors que la $p(17 \times 1)$ est la première structure après la $p(4 \times 1)$.

On peut donner une première réponse par une approche physique, en remarquant qu'à basses températures les structures sont mieux accrochées, et qu'en conséquence les retards à la transformation sont importants. Il en résulte que les déplacements d'atomes lors des transitions de phases sont plus grands et celles-ci ont tendance à sauter les structures intermédiaires (figure 4.C.V). Cette explication qualitative rejoint celle d'Aubry concernant l'allongement de certaines marches avec l'abaissement de la température.

L'approche énergétique est peut-être plus rigoureuse: d'abord les phases sont mieux ancrées parce que les puits de potentiel sont plus profonds à plus basses températures. Ensuite on peut avancer l'idée triviale que si la structure se décompose en $p(4 \times 1) + p(9 \times 1)$ plutôt qu'en $p(4 \times 1) + p(13 \times 1)$, c'est que le gain d'énergie sera plus important : sur le diagramme d'équilibre, ceci se traduit simplement par un minimum d'énergie plus profond pour la $p(9 \times 1)$ que pour la $p(13 \times 1)$ (figure 5.C.V). Le raisonnement est le même entre la $p(13 \times 1)$ et la $p(17 \times 1)$. Il y aura du reste d'autant plus d'énergie à gagner à choisir une structure plus stable que la température sera basse et donc les minima d'énergie profonds. Ainsi sur la figure 5.C.V, le système pourtant à la composition stoechiométrique de la $p(17 \times 1)$ gagnera l'énergie AB à choisir une démixtion $p(4 \times 1) + p(9 \times 1)$.

Remarquons que cette explication sur la séquence d'apparition des structures en fonction de la température, qui suppose une profondeur croissante des minima d'énergie

d'une structure à l'autre, doit se traduire par une température de transition de phase croissante de la $p(4 \times 1)$ jusqu'à la $p(9 \times 1)$. Si nos propres résultats ne nous permettent pas de différencier avec précision ces températures de transition en ce qui concerne les trois premières structures: $p(4 \times 1)$, $p(17 \times 1)$ et $p(13 \times 1)$ (que nous donnons proches de 400K) cette hypothèse est néanmoins corroborée par Liang (voir figure 6.C.I) qui montre effectivement une augmentation faible mais sensible de cette température de la $p(4 \times 1)$ à la $p(9 \times 1)$ exclue, et une forte augmentation entre ces structures et la $p(9 \times 1)$.

V - L'ESCALIER DU DIABLE EN TAUX DE COUVERTURE

Sur le schéma de l'énergie libre, l'infinité de structures commensurables se traduirait par une succession infiniment serrée de puits de potentiel en fonction du taux de couverture. La profondeur de ces puits de potentiel n'est pas affectée par la profusion des structures. Chaque structure même d'un caractère particulièrement éphémère en taux de couverture est parfaitement stable en température, dans des limites comparables aux autres structures supportant mieux une surcharge de densité (cf. $p(19 \times 1)$). C'est ce comportement original qui a laissé croire à Liang et col. à l'existence d'un spin-glass. Mais un spin-glass signifie incommensurable ancrée ce qui n'est pas le cas puisque toutes les phases ont une commensurabilité définie.

Cependant on a vu les règles qui régissent l'escalier du diable, et favorisent de façon déterminante à basses températures les phases au puits de potentiel le plus large, c'est-à-dire l'escalier complet avec des marches d'autant plus longues et d'autant moins nombreuses que la température est basse. Sur le diagramme d'équilibre, les minima visibles de l'énergie libre (c'est-à-dire assez larges pour être significatifs) correspondront aux structures observées expérimentalement : $p(4 \times 1)$, $p(17 \times 1)$, $p(13 \times 1)$, $p(9 \times 1)$, $p(14 \times 1)$, $p(19 \times 1)$ et $p(5 \times 1)$.

VI - DEUX NIVEAUX DE STABILITÉ EN TEMPÉRATURE

Les barrières de potentiel entre les structures correspondent à deux plages de températures nécessaires pour les surmonter. Globalement, les structures à dominante de mailles $p(4 \times 1)$ (avant la complétion de la $p(9 \times 1)$) surmontent ces barrières aux alentours de 400K, et les structures à dominante de maille $p(5 \times 1)$ ne disparaissent qu'à partir de 500K. Sur le diagramme de l'énergie libre, ceci se traduit par une profondeur des minima de l'énergie libre présentant une différence équivalente à 100K entre les deux séries de structures (figure 6.C.V). Les bandes de structures $p(5 \times 1)$ (ou parois lourdes) au sein des phases intermédiaires lorsqu'elles sont majoritaires, améliorent ainsi sensiblement la stabilité de ces phases.

Conclusion

Cette petite étude du diagramme de l'énergie libre, bien que très schématique, nous a cependant fourni une illustration complémentaire des phénomènes observés expérimentalement. A partir des règles élémentaires qui régissent ce type de diagramme, nous avons ainsi été à même de représenter certains résultats particuliers, comme les transitions du premier ordre ou les différences de températures de transition, et de répondre graphiquement à certaines questions encore mal résolues, comme l'absence de certaines coexistence de phases ($p(4 \times 1)$ et $p(17 \times 1)$ ou $p(4 \times 1)$ et $p(13 \times 1)$ à basses températures par exemple), ou comme l'existence de la $p(13 \times 1)$ au taux de complétion de la $p(4 \times 1)$ à 400K.

Energie de Gibbs

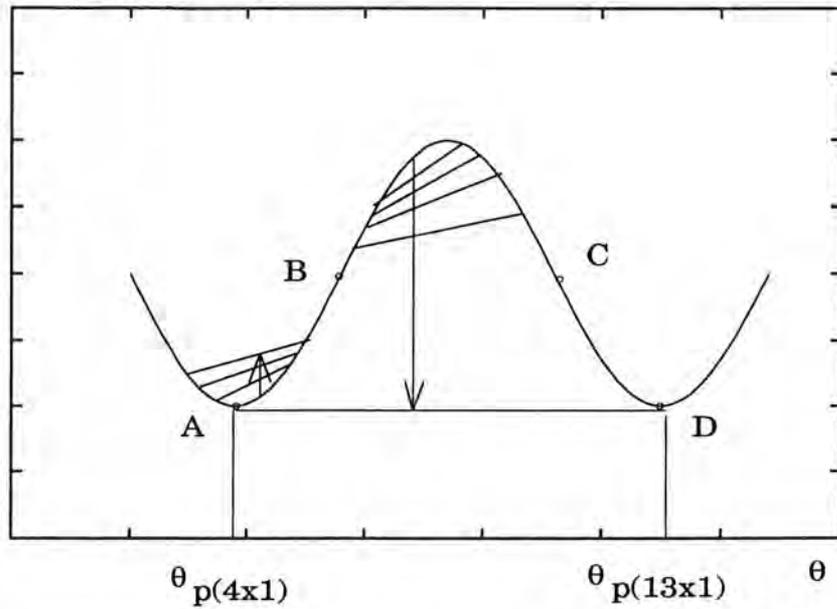


Figure 1.C.V : Diagramme d'équilibre schématique d'une transition du premier ordre. La plage de taux de couverture comprise entre les deux points d'inflexion B et C est celle de la coexistence des deux phases. BC correspond en effet au domaine spinodal dans lequel s'opère la démixion en deux phases : p(4x1) et p(13x1).

Energie de Gibbs

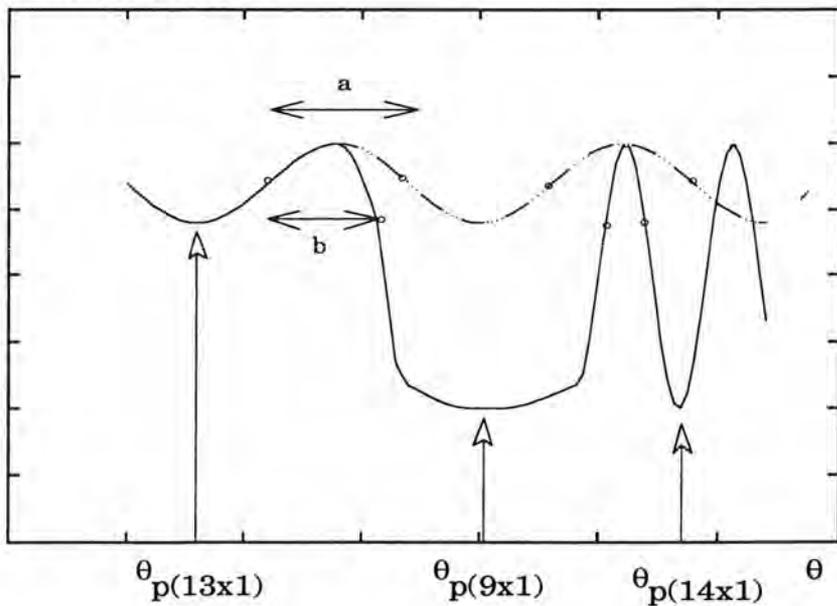


Figure 2.C.V : Diagramme d'équilibre schématique de la région p(13x1) → p(14x1). La largeur et la profondeur du minimum local d'énergie libre de la p(9x1) engendre une diminution du domaine spinodal entre la p(13x1) et la p(9x1) (b par rapport à a). De même pour la transition p(9x1) → p(14x1).

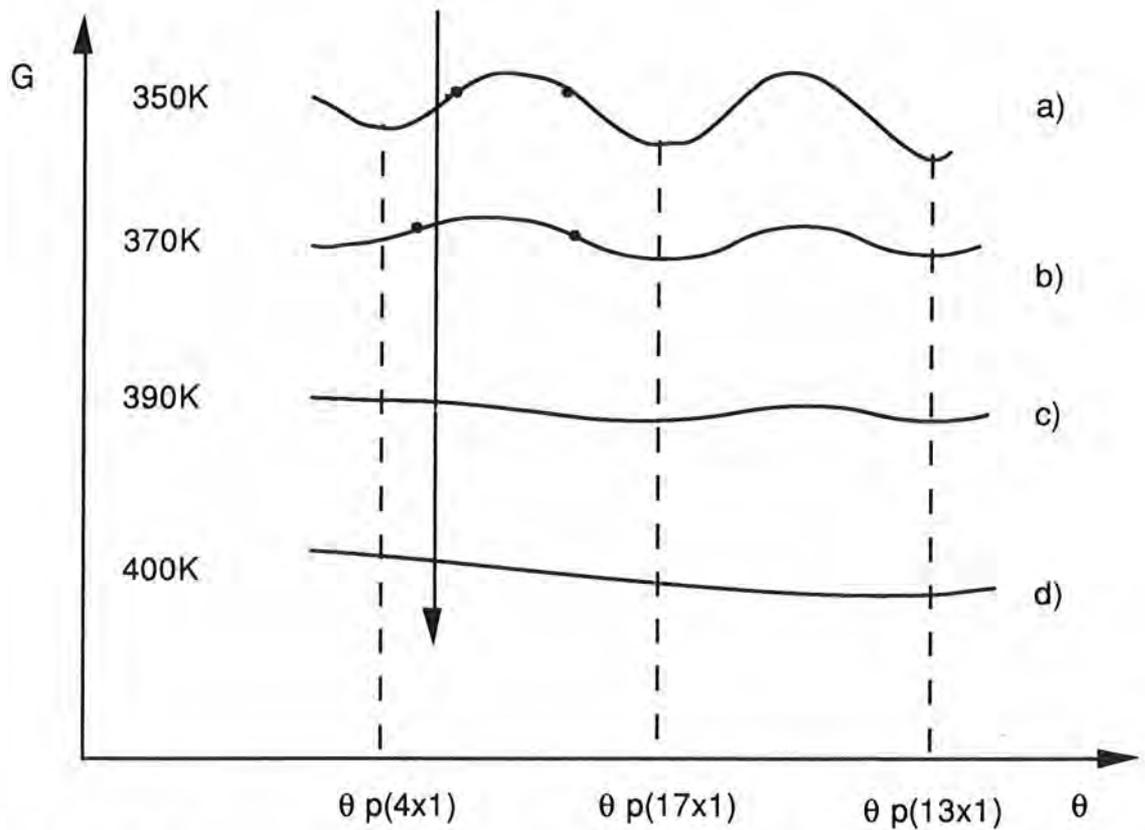


Figure 3.C.V : Evolution schématique du diagramme d'équilibre avec la température.

- A 350K (a) la seule structure observée est la structure **p(4x1)**.
- A 370K (b) le système entre dans le domaine spinodal qui s'est étendu, et on observe les deux structures **p(4x1)** et **p(17x1)** en coexistence.
- A 390K (c) la barrière d'énergie libre "p(4x1)-p(17x1)" a disparu. Le minimum d'énergie le plus proche correspond à la **p(17x1)**, seule structure observée.
- A 400K (d) le minimum d'énergie libre le plus proche correspond à la **p(13x1)**, qui est donc la structure observée (les minima p(4x1) et p(17x1) ont disparu).

Energie de Gibbs

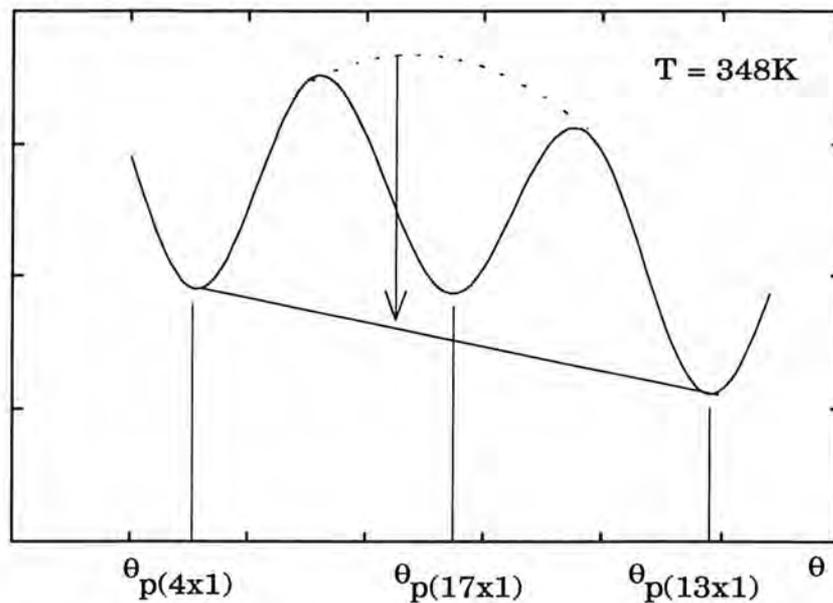


Figure 4.C.V : Diagramme d'équilibre schématique de la région $p(4x1) \rightarrow p(13x1)$.
Expérimentalement, le système choisit une coexistence $p(4x1) - p(13x1)$ plutôt que $p(4x1) - p(17x1)$.

Energie de Gibbs

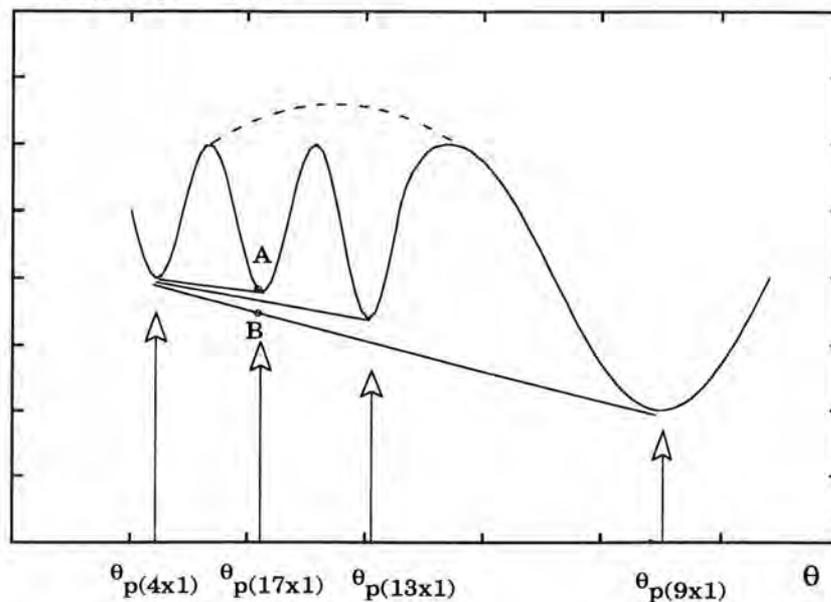


Figure 5.C.V : Le "saut" des structures intermédiaires dans les transitions du 1er ordre. En raison de la profondeur croissante des minima d'énergie libre, le système gagne de l'énergie à opter pour une coexistence de structures éloignées. A $\theta_{p(17x1)}$ par exemple, le gain d'énergie sera AB si l'on a $p(4x1)+p(9x1)$ et non $p(17x1)$ seule.

Energie de Gibbs

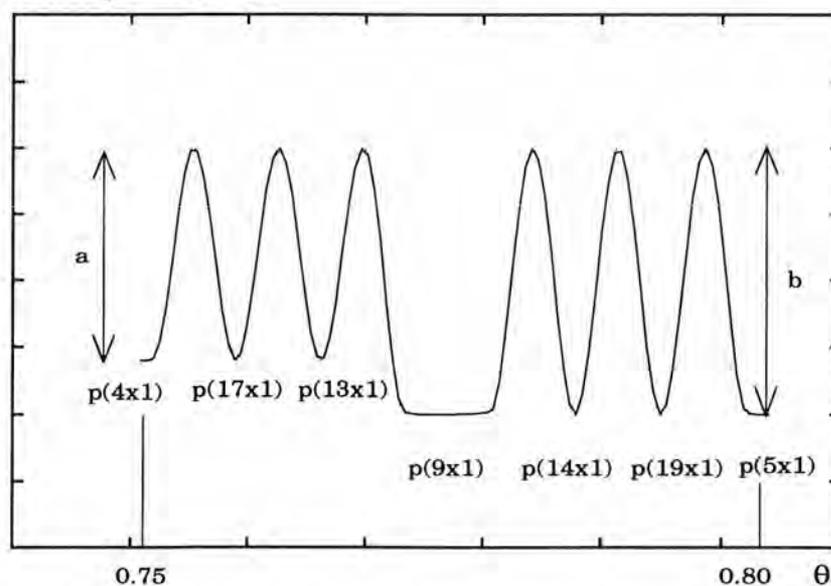


Figure 6.C.V : Deux niveaux de stabilité en température. On a schématiquement des températures de transition de phase d'environ 400K (a) ou d'environ 500K (b) selon les structures.

CHAPITRE C.VI

RÉSUMÉ ET CONCLUSION DE L'ÉTUDE DE LA TRANSITION P(4X1) → P(5X1)

A partir de la connaissance des structures p(4x1) à $\theta = 0.75$ et p(5x1) à $\theta = 0.80$ (complétion de la monocouche), nous avons étudié pour différentes températures la transition entre ces deux structures.

La première série d'expériences, réalisées à températures constantes en fonction du taux de couverture, a révélé l'apparition de plusieurs structures intermédiaires commensurables au substrat. Les études à 328K, 353K et 373K ont montré ou suggéré selon les cas l'existence de cinq de ces structures intermédiaires : p(17x1), p(13x1), p(9x1), p(14x1) et p(19x1), et permis d'observer plusieurs transitions du premier ordre selon la température entre la p(4x1) d'une part, et la p(9x1), la p(13x1) ou la p(17x1) d'autre part. Ce dernier résultat est en particulier lié au fait que le nombre de structures observées augmente avec la température. Les autres transitions structurales semblent continues.

A plus haute température (403 K), on n'a plus de coexistence de structures et l'unique paramètre de maille présente une variation en escalier en fonction du taux de couverture. Chaque marche de cet escalier correspond à l'existence persistante de l'une des structures précédemment observées.

La seconde série d'études a été menée à taux de couverture constant en fonction de la température. Elle a montré que ces structures intermédiaires correspondent bien à des structures d'équilibre : les structures p(13x1), p(9x1) et p(19x1) en particulier sont retrouvées à basses températures après chauffage et refroidissement lent de la couche adsorbée.

Cette série d'expériences a également établi que la température de transition de phase de ces structures est fonction du type de parois majoritaires en leur sein : aux alentours de 400K pour les structures p(4x1), p(17x1) et p(13x1) (maille p(4x1) majoritaires), et proche de 500K pour les structures p(9x1), p(14x1), p(19x1) et p(5x1) (mailles p(5x1) majoritaires).

La quasi-totalité des résultats semblent pouvoir être représentée par un modèle d'escalier du diable en fonction du taux de couverture. L'existence et l'ordre d'apparition des structures intermédiaires correspond à la construction mathématique de Farey, qui guide la succession des structures dans ce modèle développé par Aubry.

Comme ce modèle le prévoit et l'explique, la longueur relative des marches, c'est-à-dire des plages d'existence en taux de couverture, est fonction croissante de la simplicité des rationnels représentant les structures. D'autre part, l'abaissement de la température du système a pour conséquence l'augmentation des plages d'existence des structures les plus stables (données par les rationnels les plus simples) au détriment des structures voisines. Ceci permet d'expliquer la prépondérance de la structure $p(9 \times 1)$ sur les structures $p(13 \times 1)$ et $p(14 \times 1)$, ainsi que le caractère éphémère des structures $p(17 \times 1)$ et $p(19 \times 1)$.

Malgré cette étude approfondie, nous nous sommes abstenus de présenter un diagramme des phases de cette région de taux de couverture. La première raison est liée aux difficultés d'homogénéisation de la couche (due à la proximité de la densité maximale) qui a très certainement induit en erreur Liang et col. sur la nature des structures intermédiaires. Ces difficultés sont un obstacle à la détermination précise des taux de couverture d'apparition des phases, accentué par les très faibles variations de densités d'une phase à l'autre (sept structures observées entre $\theta = 0.75$ et $\theta = 0.80$), ainsi que par les retards cinétiques inhérents à l'établissement des structures d'un escalier du diable.

La seconde raison porte sur l'indétermination des structures hautes températures. La trop faible intensité des pics de diffraction à haute température, qui ne nous a pas permis d'étudier la fusion de la couche aux différents taux de couverture, ne permet pas non plus d'identifier clairement les phases intermédiaires entre les sept structures mises en évidence et la phase liquide bidimensionnelle.

Nous avons en effet observé des transitions vers des phases que nous avons qualifiées avec réserve d'incommensurables flottantes, rejoignant en cela Liang et col., bien que certaines observations suggèrent l'existence d'un escalier du diable en fonction de la température, tronqué par la proximité en température de la fusion de surface, mais prévu comme corollaire de son homologue en taux de couverture. Cet hypothétique escalier du diable en fonction de la température apporte en tout état de cause une nouvelle incertitude sur ce diagramme des phases, cette fois dans sa zone haute température.

Enfin, nous avons tenté d'illustrer certains résultats non traités par le modèle de l'escalier du diable, comme les transitions du premier ordre ou les deux gammes de températures de transitions de phase, en proposant quelques diagrammes schématiques de l'évolution de l'énergie libre dans ce domaine.

Bibliographie de la PARTIE C

- [1] C. de Beauvais, D. Rouxel, B. Bigeard, B. Mutaftschiev : Phys. Rev. B 44, 4024 (1991)
- [2] J.M. Bertosio : Thèse (Nancy I, 1991)
- [3] J.Henrion, G.E.Rhead : Surf.Sci.29, 20 (1972).
- [4] A.Sepulveda, G.E.Rhead : Surf.Sci.66, 436 (1977).
- [5] W.C.Marra, R.H.Fuoss, P.Eisenberger : Phys.Rev.Letters 49 N°16, 1169 (1982).
- [6] S.Brennan, P.H.Fuoss, P.Eisenberger in *The structure of surfaces* , 421, édité par M.A Van Hove et S.Y.Tong. Berlin (1985).
- [7] K. S. Liang, K. L. D'Amico, C. H. Lee, E. Y. Sheu: Phys. Rev. Lett. 65, 3025 (1990).
- [8] C. de Beauvais, D. Rouxel, B. Mutaftschiev, B. Bigeard: Surf. Sci. 272, 73 (1992).
- [9] C.T.Campbell, W.D.Clendening : J.Chem.Phys.90(11), 6656 (1989).
- [10] M.E. Fisher, D.S. Fisher :Phys. Rev. B 25, 3192 (1982)
- [11] N.C. Bartelt, T.L. Einstein, E.D. Williams : Surf. Sci. Lett. 240, L591 (1990)
- [12] X.-S. Wang, J.L. Goldberg, N.C. Bartelt, T.L. Einstein, E.D. Williams : Phys. Rev. Lett. 65, 2430 (1990)
- [13] F. Vallet : Thèse (Paris VI, 1986)
- [14] S. Aubry in *Image de la physique (CNRS)*, sup 45 (1982)
- [15] S. Aubry : J. Phys. (Paris) 44, 147 (1983)
- [16] C. de Beauvais, D. Rouxel, B. Bigeard, B. Mutaftschiev : Phys. Rev. B 44, n°8 (1991)
- [17] P.Bak : Rep. Prog. Phys. 45, 587 (1982)
- [18] M. den Nijs in *Phase Transitions and Critical Phenomena*, 262, édité par C. Comb et J.L. Lebowitz, Londres (1988)
- [19] B.N.J. Persson : Surf. Sci. Reports 15, Nos 1-3, 37 (1992)

CONCLUSION

La raison première de cette étude était la mise en oeuvre d'une nouvelle technique expérimentale, la diffraction d'atomes d'hélium, nouvelle pour le laboratoire et relativement peu répandue de par le monde.

L'objectif était de caractériser de façon exhaustive un système bidimensionnel modèle à plus d'un titre, le système Pb/Cu(110), choisi notamment pour l'anisotropie du substrat menant à une structure quasi-unidimensionnelle $p(5 \times 1)$ à la complétion de la monocouche.

Ce système ayant déjà été étudié à plusieurs reprises par différentes techniques, remplir cet objectif consistait donc à utiliser à plein toutes les ressources de la diffraction d'hélium, pour apporter quelques connaissances nouvelles dans un domaine pourtant bien balisé.

Notre étude est de ce point de vue une réussite, l'abondance de résultats inédits nous ayant conduit à consacrer toute cette thèse à ce système Pb/Cu(110) d'une richesse insoupçonnée.

La technique de diffraction d'hélium a fait prévaloir ces capacités dans trois grands domaines, correspondant aux trois principales étapes de la formation de la monocouche de plomb sur une surface de cuivre (110).

Le domaine des bas taux de couverture, entre $\theta = 0$ et $\theta = 0.2$, est celui pour lequel l'apport de cette technique est le plus typique. Nous avons ainsi caractérisé un gaz de réseau bidimensionnel, avec un changement de régime à $\theta = 0.01$ entre une distribution d'atomes isolés pour l'essentiel et une distribution d'objets diffractants composés de un à quelques atomes, associés en position de "seconds voisins". Ces objets qui forment les premiers motifs de structure $c(2 \times 2)$ sont distribués aléatoirement sur les deux sous-réseaux de cette structure.

Après un domaine intermédiaire où les objets précédents croissent et se regroupent dans la direction [110] des canaux du substrat, la diffraction d'hélium nous a permis d'analyser de façon approfondie la formation proprement dite de la structure $c(2 \times 2)$.

A $\theta = 0.37$, un réseau dense de parois légères, parallèles aux canaux du cuivre, a été mis en évidence. Ces parois légères génèrent un second niveau de diffraction qui interfère avec le niveau

de diffraction du plomb adsorbé. Ce phénomène est probablement dû à une extension du potentiel de corrugation du plomb en bord de terrasses.

A partir de $\theta = 0.37$, les parois légères disparaissent progressivement au profit de plages de structure $c(2 \times 2)$ de plus en plus larges, jusqu'à $\theta = 0.5$ où la $c(2 \times 2)$ atteint sa complétion.

L'étude du facteur de Debye-Waller montre une rupture de comportement entre le gaz de réseau et l'apparition des premières plages de $c(2 \times 2)$: jusqu'à $\theta = 0.37$ la couche adsorbée suit les modes de vibrations thermiques de la surface de cuivre nu, alors que dès ce taux de couverture elle se comporte comme une surface de Pb- $c(2 \times 2)$ parfaitement structurée. Cette étude nous a par ailleurs permis d'observer et de modéliser des évolutions atypiques du facteur de Debye-Waller, engendrées par les interférences entre les deux niveaux de diffraction.

L'étude à haute température de la structure $c(2 \times 2)$ à $\theta = 0.5$ a quant à elle montré l'existence d'une transition ordre-désordre à 437 K, qui présente plusieurs caractères propres à une transition d'Ising. La nature de cette transition n'est cependant pas assurée car se posent en particulier des problèmes théoriques d'encombrement de la phase désordonnée.

La complétion de la structure $c(2 \times 2)$ est suivie en taux de couverture d'une nouvelle région intermédiaire dans laquelle les atomes s'adsorbent en 2ème couche, puis s'incorporent à la première en engendrant une transition du premier ordre entre les structures $c(2 \times 2)$ et $p(4 \times 1)$.

Le dernier grand domaine de notre étude a donc porté sur la région de transition entre les structures $p(4 \times 1)$, complète à $\theta = 0.75$, et $p(5 \times 1)$ qui marque la complétion de la monocouche à $\theta = 0.8$. Dans cette faible plage de taux de couverture, la bonne résolution des pics de diffraction nous a permis de mettre en évidence 7 structures commensurables quasi-unidimensionnelles :

les structures $p(4 \times 1)$, $p(17 \times 1)$, $p(13 \times 1)$, $p(9 \times 1)$, $p(14 \times 1)$, $p(19 \times 1)$ et $p(5 \times 1)$.

Nous avons montré que les conditions d'existence de ces structures sont régies par les mécanismes de l'escalier du diable en taux de couverture, et peut-être en température. En particulier, la construction mathématique de Farey donne la taille de la maille ainsi que l'ordre d'apparition des structures observées, et qualitativement leur plage d'existence respective.

Le modèle proposé pour la maille $p(4 \times 1)$ avec une paroi légère dans la direction [001], permet une représentation simple et directe du processus de transformation. L'élimination périodique de ces parois conduit à la formation de mailles de $p(5 \times 1)$ équidistantes, dont les interactions à longue distance mène à la stabilisation des structures de grande périodicité observées.

Les proportions de mailles $p(4 \times 1)$ et $p(5 \times 1)$ au sein des structures intermédiaires apporte par ailleurs une explication à l'évolution des températures de transition de phase de ces structures.

Quel est l'apport réel de notre étude à la connaissance du système Pb/Cu(110), et plus généralement, des systèmes bidimensionnels ?

Au commencement de nos travaux, le domaine des bas taux de couverture était vierge pour ce système. Nous retiendrons spécialement parmi nos résultats le changement de régime du gaz de réseau à $\theta = 0.01$, a priori inconnu pour les systèmes 2D et dont l'origine reste obscure. En ce qui concerne la structure $c(2 \times 2)$, le mode de formation par bandes lié à un réseau de parois légères nous semble également inédit et intéressant. Il faut noter à ce sujet la complexité des résultats à interpréter, résultant des interférences entre les intensités diffractées provenant des deux niveaux de diffraction ou des deux sous-réseaux de la $c(2 \times 2)$. La transition ordre-désordre de la $c(2 \times 2)$ présente aussi une originalité, par son caractère Ising affiché malgré les problèmes stériques empêchant un désordre aléatoire.

Enfin, la mise en évidence d'un escalier du diable, spectaculaire et relativement peu courant en 2D, rectifie une étude importante de Liang et col. spécialement consacrée à ce domaine et qui avait conclu de façon intempestive à l'existence d'un "Spin-Glass". Dans le même ordre d'idées, nos travaux confirment l'existence de la structure $p(4 \times 1)$, évoquée avec réserve par Fuoss et col. et décrite comme une $p(12 \times 1)$ par Liang et col.

La méthode de travail que nous avons employée est l'interprétation qualitative de variations relatives de largeur et d'intensité des pics, seules les positions relevées précisément donnant la taille des mailles des structures observées. Lorsque nécessaire, nous avons utilisé des modèles physiques simples, bien que souvent non-triviaux, permettant de cerner le phénomène majeur et d'évaluer l'influence des paramètres principaux. Leur simplicité même nous a permis, sans faire appel à des théoriciens, de les construire conjointement aux expériences, et de guider par là-même notre expérimentation pour un gain appréciable d'efficacité. C'est ce même souci d'efficacité qui nous a limité à cette approche qualitative des pics, en s'affranchissant du paramètre fort complexe du potentiel d'interaction gaz-surface.

Au delà des résultats obtenus, nous avons ainsi montré les possibilités de la technique de diffraction d'hélium. Une parfaite maîtrise de l'ensemble du dispositif expérimental a certes représenté, au début du travail, un investissement important, mais celui-ci s'est avéré à l'usage des plus fructueux.

Pour autant, nous n'ignorons pas les limites de cette technique, comme l'inexploitabilité des pics à haute température interdisant l'étude de la fusion de surface, ou la perte d'information par le seul balayage du profil des pics de diffraction, qui occulte en pratique tout élargissement du pic perpendiculaire à ce balayage.

Une autre de ces limites est la nécessité, pour appréhender les évolutions fines de la surstructure, d'avoir un substrat dont la corrugation naturelle ne s'exprime pas de façon trop dominante dans le spectre de diffraction : la plupart de nos résultats ont été tirés des pics $(n,0)$, rendant compte de la corrugation le long des canaux, relativement "plate" pour le cuivre (110). Les pics $(0,n)$ issus de la périodicité des canaux eux-mêmes sont trop intenses sur cuivre nu pour que leurs variations relativement faibles liées à la surstructure soient aisément exploitables.

Mais n'oublions pas a contrario que toutes les potentialités du faisceau d'hélium n'ont pas été exploitées ici, notamment l'étude des phonons de surface par l'équipement d'un dispositif de temps de vol.

Un prolongement logique de l'étude du système Pb/Cu pourrait être celle, par la même technique, des systèmes Pb/Cu(100) et Pb/Cu(111), qui devrait permettre une décorrélation pleine d'enseignements entre les phénomènes liés à la structure du substrat et ceux inhérents au couple Pb-Cu.

Fortes de l'expérience acquise, les prochaines équipes pourraient également envisager avec profit une évolution vers des systèmes plus complexes, formant par exemple des alliages de surface, ou vers des études plus larges abordant la dynamique de surface ou la diffusion inélastique.

**MODÈLE DÉCRIVANT L'INTENSITÉ EN RAYONS X AVEC INTERACTIONS
AUX PREMIERS VOISINS**

Soit un réseau unidimensionnel de paramètre a (No cases), sur lequel on dispose N atomes. L'intensité d'une configuration s'écrit:

$$\sum_{n,m} f_n f_m^* e^{i \Delta k(n-m)a}$$

où $f_n = 0$ ou 1

$f_m^* = f_m = 0$ ou 1 suivant l'occupation des cases correspondantes.

Au lieu de calculer l'intensité moyenne en sommant les intensités des différentes configurations :

1 - on choisit deux cases n et m respectivement dans les états i et j

2 - on calcule les probabilités des configurations pour lesquelles m et n sont dans les états i et j

3 - on somme sur les paires d'états et sur les paires de positions

Dans le cas d'une **interaction aux premiers voisins** la base des états est (e_1, e_2) , où e_1 est l'état occupé et e_2 l'état vide. Soit $P_i(n)$ la probabilité d'avoir la case n dans l'état i , la probabilité que la case $(n+1)$ soit dans l'état j sachant que n est dans l'état i est notée Q_j^i et la probabilité pour que $n+2$ soit dans l'état j sachant n dans i est :

$$Q_k^i Q_j^k = (Q^2)_j^i$$

où k est la variable de la sommation d'Einstein, soit pour la case $n+q$: $(Q^q)_j^i$.

D'autre part, on a les relations suivantes :

$$\begin{cases} \sum_j Q_j^i = 1 & (\lambda = 1 \text{ sera valeur propre de } [Q]) \\ P_i = P_j Q_j^i & \text{en supposant que } P_i \text{ soit stationnaire} \quad P_i(n) \equiv P_i \end{cases}$$

On a donc à résoudre le système :

$$\begin{cases} P_{e_1} = \theta = \theta Q_1^1 + (1-\theta)Q_2^1 \\ P_{e_2} = (1-\theta) = \theta Q_2^1 + (1-\theta)Q_2^2 \end{cases}$$

et puisque :

$$\begin{cases} Q_1^1 + Q_2^1 = 1 \\ Q_1^2 + Q_2^2 = 1 \end{cases}$$

le système revient à $(1-2\theta) = -\theta Q_1^1 + (1-\theta)Q_2^2$

soit en notant $p = Q_1^1$

$$[Q] = \begin{pmatrix} p & 1-p \\ \frac{\theta}{(1-\theta)}(1-p) & \frac{\theta p + (1-2\theta)}{(1-\theta)} \end{pmatrix}$$

qui a pour valeur propres : $\lambda = 1$ et $\lambda = \frac{p-\theta}{1-\theta}$

Considérons la valeur propre $\lambda = \frac{p-\theta}{1-\theta}$: il faut que la condition $|\lambda| < 1$ soit respectée pour que le problème conserve un certain sens. En effet $\lambda^n \xrightarrow{n \rightarrow \infty} 0$, ce qui signifie que l'on ne peut pas être corrélé à l'infini. Ceci limite les valeurs du taux de couverture dans cette résolution du problème, selon les différentes valeurs de p .

Ainsi pour $p = 1$, on a $\lambda = 1$ et la matrice est la matrice identité. C'est le cas de la **ségrégation parfaite** qui peut se poursuivre jusqu'à $\theta = 1$. Pour $p = 1/2$ au contraire, c'est le **désordre parfait** qui est limité à $\theta = 3/4$. On favorise l'ordre au delà de ce taux de couverture. Pour $p = 0$, enfin, c'est l'**ordre parfait** (un site sur deux est occupé) qui se détruit à partir de $\theta = 1/2$ (figure 1.A).

Pour calculer l'intensité totale, on somme comme indiqué précédemment sur les paires d'états et de positions. La probabilité pour que les cases m et n soit respectivement dans les états i et j est :

$$P_i(Q^{|n-m|})_j$$

L'intensité diffractée s'écrit alors :

$$I = \sum_{n,m=1}^{N_0} \sum_{i,j} P_i(Q^{|n-m|})_j^i f_i^* f_j e^{i \Delta k(n-m)a} \quad \text{avec } f_i = f_i^* = 1 \text{ ou } 0$$

$$\text{soit } \begin{cases} I = \sum_{n,m} P_1(Q^{|n-m|})_1^1 e^{i \Delta k(n-m)a} \\ \text{et } P_1 = \theta \end{cases}$$

A ce stade du calcul nous avons besoin de calculer la matrice Q^n pour obtenir l'élément de matrice qui nous intéresse.

$$\text{on a : } [Q][A] = [A][\Lambda] \quad \text{avec } [\Lambda] = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \lambda \end{pmatrix}, \text{ et } [A] = \begin{bmatrix} \theta & 1-\theta \\ 1 & 1 \end{bmatrix}$$

$$\text{soit } [Q]^n = \begin{bmatrix} \theta + (1-\theta)\lambda^n & (1-\theta)(1-\lambda^n) \\ \theta(1-\lambda^n) & (1-\theta) + \lambda^n\theta \end{bmatrix}$$

Finalement l'intensité s'écrit :

$$I = \sum_{n,m}^N \theta \left(\theta e^{i \Delta k(n-m)a} + (1-\theta) \lambda^{(n-m)} e^{i \Delta k(n-m)a} \right)$$

$$I = \sum_{n,m} \left[\theta^2 + \theta(1-\theta) \lambda^{(n-m)} \right] e^{i \Delta k(n-m)a}$$

On peut vérifier que pour $p = 1$, c'est-à-dire la ségrégation parfaite, on a : $I = \theta N_0^2$

Mais dans le cas général:

$$\sum_{n,m=1}^{N_0} \lambda^{|n-m|} e^{i \Delta k(n-m)a} = \frac{N_0}{2} \left\{ \frac{1 + \lambda e^{i \Delta k a}}{1 - \lambda e^{i \Delta k a}} + \frac{1 + \lambda e^{-i \Delta k a}}{1 - \lambda e^{-i \Delta k a}} \right\} + \frac{(\lambda e^{i \Delta k a})^{N_0+1} - \lambda e^{i \Delta k a}}{(\lambda e^{i \Delta k a} - 1)^2} + \frac{(\lambda e^{i \Delta k a})^{N_0+1} - \lambda e^{i \Delta k a}}{(\lambda e^{i \Delta k a} - 1)^2}$$

Pour $|\lambda| < 1$ et pour $N_0 \gg 1/(1-|\lambda|)$ les deux derniers termes peuvent être négligés et l'intensité s'écrit alors:

$$I = \theta^2 \cdot \frac{\sin^2 \Delta k \cdot N_0 \cdot \frac{a}{2}}{\sin^2 \frac{\Delta k \cdot a}{2}} + \theta \cdot (1-\theta) \cdot N_0 \cdot \left(\frac{1 - \lambda^2}{1 + \lambda^2 - 2\lambda \cos \Delta k \cdot a} \right)$$

Le premier terme correspond aux pics du réseau parfait, l'intensité de ces pics étant fonction de θ^2 . Ce terme est dit d'**autocorrélation** car il rend compte de chaque atome indépendamment des interactions des uns avec les autres.

Le second terme fait apparaître des pics supplémentaires en $\Delta k \cdot a = 2\pi \cdot n$. Dans ce modèle à une dimension, **l'intensité du pic +1** (pour lequel $\Delta k \cdot a = 2\pi$) s'écrit donc:

$$I = \theta^2 \cdot N_0^2 + \theta \cdot (1-\theta) \cdot N_0 \cdot \left(\frac{1+\lambda}{1-\lambda} \right)$$

ou encore:

$$I = \theta^2 \cdot N_0^2 + \theta \cdot (1-\theta) \cdot N_0 \cdot \left(\frac{1+p-2\theta}{1-p} \right)$$

Ce second terme est dit de **corrélation aux premiers voisins**, car il reflète la contribution des atomes associés en premiers voisins : ce terme est en effet maximal lorsque λ tend vers 1, c'est-à-dire lorsque la ségrégation des atomes tend à être parfaite (voir figure 1.A).

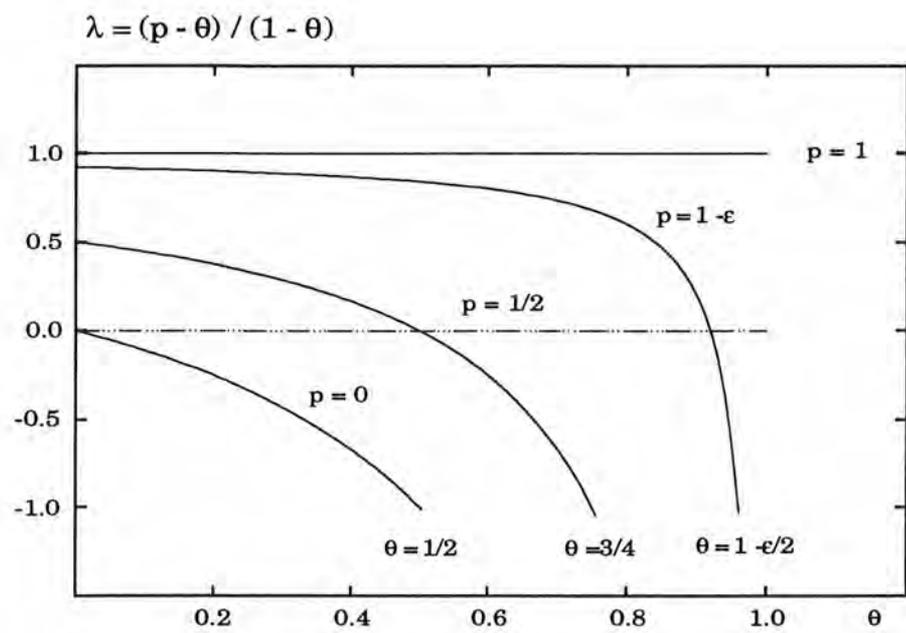


Figure 1.A : Evolution de λ en fonction du taux de couverture, pour différentes valeurs du paramètre p .

UNIVERSITE DE NANCY I

NOM DE L'ETUDIANT : Monsieur ROUXEL Didier

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

VU, APPROUVE ET PERMIS D'IMPRIMER

NANCY, le 18 MAI 1993 n° 180

LE PRESIDENT DE L'UNIVERSITE DE NANCY I



RESUME

L'étude du système Pb/Cu(110) aux différents stades de formation de la monocouche a été réalisée par la technique de la diffraction d'hélium.

A bas taux de couverture ($\theta < 0.2$) les adatoms de plomb forment un gaz de réseau bidimensionnel tout en exerçant entre eux une double interaction à courte portée : répulsive aux premiers voisins et faiblement attractive aux seconds voisins.

Cette interaction mène vers $\theta = 0.37$ à la formation d'îlots de structure $c(2 \times 2)$ séparés par des parois légères préférentiellement orientées dans la direction des canaux du cuivre, dont la disparition progressive conduit à la complétion de la $c(2 \times 2)$ à $\theta = 0.5$. Cette structure connaît à haute température une transition ordre-désordre probablement de type Ising.

Enfin, entre la structure $p(4 \times 1)$ à $\theta = 0.75$ et la structure $p(5 \times 1)$ marquant la monocouche à $\theta = 0.8$, cinq autres structures commensurables quasi-unidimensionnelles ont été mises en évidence, dont l'existence et le comportement sont bien décrits par le modèle de l'escalier du diable développé par S. Aubry.

MOTS CLEFS

Physicochimie des surfaces
Gaz de réseau 2D
Structures quasi-unidimensionnelles
Croissance 2D par îlots
Transition ordre-désordre d'Ising

Système Pb/Cu(110)
Diffraction d'atomes d'hélium (TEAS)
Transitions de phases 2D
Escalier du diable
Parois légères