



HAL
open science

Morphologie de surface et ordre chimique : Faces vicinales d'alliage cuivre-palladium

Sylvain Goapper

► **To cite this version:**

Sylvain Goapper. Morphologie de surface et ordre chimique : Faces vicinales d'alliage cuivre-palladium. Analyse de données, Statistiques et Probabilités [physics.data-an]. Université de Marne la Vallée, 1998. Français. NNT: . tel-00243115

HAL Id: tel-00243115

<https://theses.hal.science/tel-00243115>

Submitted on 6 Feb 2008

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.

THESE de DOCTORAT
de
I'UNIVERSITE de MARNE-LA-VALLEE

SCIENCES DES MATERIAUX
Spécialité : Physique des Surfaces et Interfaces

*

Présentée par :
Sylvain GOAPPER

Pour obtenir le grade de
DOCTEUR de I'UNIVERSITE de MARNE-LA-VALLEE

Morphologie de surface et ordre chimique :
Faces vicinales d'alliage cuivre-palladium

*

Soutenue le 19 juin 1998,

devant le jury composé de :

MM.	P. BECKER	Président
	V. AKULIN	
	C. HENRY	Rapporteur
	G. RENAUD	Rapporteur
	D. GRATIAS	
	L. BARBIER	

*à Anne,
et à toute ma famille.*

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier M. Georges Lozes pour m'avoir accueilli au sein du Service de Recherche sur les Surfaces et l'Irradiation de la Matière.

Je voudrais tout particulièrement remercier Luc Barbier, mon directeur de thèse, pour m'avoir guidé tout au long de ce travail, en étant toujours disponible pour répondre avec patience et compétence à mes questions. Durant ces années passées à ses côtés, j'ai véritablement pris plaisir à travailler avec lui, en partageant à la fois de longues journées de run, parfois déprimantes, et des moments d'enthousiasme voire d'euphorie. De plus, au delà de ses qualités de chercheur, je voudrais saluer ses qualités humaines exceptionnelles dont il a fait preuve à mon égard, qualités qui m'ont permis de gérer mon moral et d'aller toujours de l'avant. Pour tout cela, je tiens à lui exprimer ma sincère et éternelle gratitude.

Je suis extrêmement sensible au fait que M. le Professeur Pierre Becker ait accepté de présider mon jury de thèse. Au cours de mes années d'études à MLV, il a su m'enseigner la physique et me donner le goût de la science fondamentale. Merci à Cyrus pour le soutien moral aux examens.

J'adresse mes vifs remerciements à MM. Claude Henry et Gilles Renaud qui ont accepté la lourde tâche d'être les rapporteurs de mes travaux de recherche. Merci également à MM. Denis Gratias et Vladimir Akulin de me faire l'honneur d'être parmi les membres de mon jury.

Mes sincères remerciements vont ensuite à Bernard Salanon et Pascal Hecquet pour la pertinence et l'originalité de leurs idées scientifiques, leurs précieux conseils, la richesse de leurs discussions quotidiennes et leurs précieuses corrections. Je leur exprime toute ma reconnaissance pour leur participation et leurs encouragements tant sur le plan humain que scientifique.

Je rends un grand hommage à l'équipe de physique du solide de l'ONERA. Ils nous ont apporté toutes leurs connaissances pour faire naître ce sujet et se sont également impliqués fortement pour le faire aboutir. Au sein de ce groupe, je tiens à remercier plus particulièrement Annick Loiseau, qui par ces compétences et son enthousiasme à participer à cette étude, a joué un rôle très important dans la réalisation de ce travail. Je l'associe également aux souvenirs des franches rigolades au cours des longues manips nocturnes à l'ESRF, à Grenoble. François Ducastelle, au cours de passionnantes rencontres, a enrichi cette étude de ses nombreuses remarques. Je lui en suis très reconnaissant. J'adresse mes remerciements à René "puissance 10" Caudron qui a investi de son temps et de son énergie pour nous apporter son soutien au cours d'un run ESRF.

Nous avons eu également de fructueux contacts avec Bernard Legrand de la SRMP qui a toujours montré un grand intérêt pour ce sujet de recherche et je tiens à l'en remercier.

Je remercie vivement et respectivement, Pascal Lavie, Frédéric Merlet, André Smouchkovitch, Daniel Crozat, François Thoyer, Aldo Vitiglio et Sylvain Fouquart pour l'aide technique précieuse qu'ils m'ont apportée, sans laquelle ce travail n'aurait peut-être pas vu le jour. Une pensée particulière et sincère à Michel Lefort.

Je voudrais remercier l'ensemble des membres du SRSIM, les doctorants et les stagiaires. Plus particulièrement Sébastien Clause et Thierry Gérard , de l'école centrale de Lille, qui ont été directement associés à une partie de ce travail.

Je tiens à remercier la spanish connection, MM. Salvador Ferrer, Jésus "loves you" Alvarez, Xavier "décontrasté" Tollerez, pour leur collaboration très riche et précieuse ainsi que leur accueil chaleureux et formateur dans le monde magique de l'ESRF.

Je suis reconnaissant à Mme Marie-Pierre Bacos pour m'avoir accueilli dans son service de l'ONERA, dans le cadre de l'exercice de mon service national. J'adresse un grand merci à Pierre "magic" Josso, Fatima Ibegazen , Jean-luc "Jordan" Joulaud, Pierre Bertrand, Pierre Beauchene, pour avoir eu le courage d'interagir avec moi.

Speciales dédicaces à : Joel "j'ai pas...je prends" Douin,
Une super-dédicace aux MilitorZ de l'ONERA avec qui j'ai servi la nation : Fabrice "Nounours" Parigot et Laurent "J'suis au Lac" Girondon.

Je remercie de tout mon coeur Anne, pour m'avoir supporté et soutenu pendant toute la gestation de cette thèse, ainsi que toute ma famille et amis pour leurs encouragements et le sincère intérêt qu'ils ont porté à la réalisation de ce travail.

Morphologie de surface et ordre chimique Faces vicinales d'alliage Cuivre-Palladium.

par S. GOAPPER

Résumé :

L'objet de cette thèse a été de caractériser la distribution des marches atomiques sur une surface vicinale d'alliage Cu-17%Pd(1,1,11) de structure ordonnée $L1_2$. Cet alliage présente une transition chimique ordre-désordre à 778 K (T_c) (1^{er} ordre). Par une observation directe en STM et par diffraction d'hélium, nous avons observé que la face vicinale a une structure en marches appariées à température ambiante. En fonction de la température, on montre que la morphologie de la surface transite de façon continue vers une structure de marches simples pour une température proche de T_c . La diffraction de rayons X à l'ESRF nous a permis d'observer l'apparition du désordre chimique à la surface et l'évolution simultanée du changement de structure des marches. On observe que la séparation des paires de marches évolue proportionnellement à la composante parallèle du paramètre d'ordre dans le plan de surface. Pour des temps courts de mise en ordre, le STM montre une structure en domaines, des marches appariées. On identifie les frontières entre domaines par le dédoublement local des paires de marches. Ce phénomène traduit l'émergence à la surface de parois. Cette structure en domaine, caractéristique de l'ordre chimique dans les premiers plans de surface, nous a permis, par STM et diffraction d'hélium, de suivre la cinétique de mise en ordre en présence d'une surface. La taille caractéristique des domaines évolue avec le temps de recuit en $A(T) \cdot t^{1/2}$. Un diagramme d'Arrhénius du facteur d'échelle temporel $A(T)$ a permis de mesurer une énergie d'activation de mise en ordre de 2 eV à la surface ainsi qu'en volume. Dans une seconde étude, nous avons caractérisé l'influence du dépôt de palladium sur une surface vicinale de cuivre. Nous avons montré par diffraction d'hélium que cet alliage de surface provoque un appariement des marches similaires à celles observées sur l'alliage massif Cu_3Pd . Cependant, cette modification de la distribution des marches présente un faible degré d'ordre qui peut être du à l'absence d'ordre chimique à longue distance.

Surface morphology and chemical order: vicinal surfaces of copper palladium alloy.

Abstract :

The aim of this experimental study is to characterise the step structure on a vicinal surface of an ordered alloy ($L1_2$) Cu-17%-Pd(1,1,11). This alloy present a chemical order-disorder transition at $T_c=778K$ (T_c) (1st order). At room temperature, we have observed by scanning tunnelling microscopy (STM) that the equilibrium surface morphology exhibits a regular distribution of paired steps. We have shown, by helium diffraction (TEAS), that this morphology evolves continuously to an unpaired steps structure close to T_c . By using in situ synchrotron x-ray diffraction at ESRF, the unpairing process was found to be linear with surface in plane component of the chemical order parameter. For a sample shortly aged below T_c , direct observations by scanning tunnelling microscopy pointed out domains of paired steps, separated by walls. With atomic resolution images, we identify these surface walls with the emergence of bulk antiphase boundaries. We show, by TEAS and STM, that domains of paired steps allow us to measure the surface chemical ordering kinetic of an alloy. The characteristic surface domain size grows during aging as $A(T) \cdot t^{1/2}$. An Arrhenius plot of the time scaling factor $A(T)$ settled an activation energy of 2 eV for surface and bulk ordering. Finally, in order to compare thin surface alloy structure and surface of bulk alloy, we have performed a study of palladium adsorption on vicinal Cu(1,1,11) face. We have shown, by TEAS, that 0.5 ML and annealing at 340K induced a paired steps structure similar than in bulk alloy Cu_3Pd . However, the so obtained morphology exhibits is poorly ordered. This could be due by lack of surface chemical long range order.

TABLE DES MATIERES

Introduction	I
---------------------	----------

Chapitre I: Alliages ordonnés Surfaces vicinales	1
---	----------

I - GÉNÉRALITÉS SUR LES ALLIAGES	2
----------------------------------	---

1° Les alliages désordonnés (solution solide)	2
---	---

2° Les alliages ordonnés	2
--------------------------	---

3° Alliage de surface	5
-----------------------	---

II - LES ALLIAGES CFC A_3B DE STRUCTURE $L1_2$	6
--	---

1° Description de la phase désordonnée (solution solide) et de la structure ordonnée $L1_2$	6
---	---

2° Description de la phase ordonnée : ondes de concentration et facteur de structure	8
--	---

3° Description des variants d'ordre dans la structure $L1_2$: variants et parois d'antiphase	10
---	----

4° Mise en désordre - Rôle des interfaces	13
---	----

5° Introduction à la mise en ordre (Allen-Cahn)	16
---	----

III - LE SYSTÈME $Cu_{83}Pd_{17}$	19
-----------------------------------	----

1° Choix du système	19
---------------------	----

2° Surfaces de l'alliage $Cu_{83}Pd_{17}$	21
---	----

IV - LES SURFACES VICINALES	21
-----------------------------	----

1° Présentation générale	22
--------------------------	----

V - CHOIX DE LA FACE (1,1,11)	24
-------------------------------	----

1° Adsorption sur les faces vicinales	25
---------------------------------------	----

BIBLIOGRAPHIE	27
---------------	----

Chapitre II: Les Techniques expérimentales	29
---	-----------

I - LES TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES ANNEXES	30
---	----

II - LA MICROSCOPIE PAR EFFET TUNNEL -STM-	33
--	----

1° Généralités	33
----------------	----

2° Principes de la microscopie par effet tunnel	34
---	----

3° Dispositif expérimental	36
----------------------------	----

4° Autres dispositifs	39
-----------------------	----

III - DIFFRACTION D'ATOMES D'HÉLIUM.....	40
1° Historique.....	40
2° Généralités.....	41
3° Dispositif expérimental.....	42
4° Porte échantillon et détecteur.....	43
5° Diffraction par une surface vicinale.....	44
6° Debye-Waller.....	47
7° Adsorption-Section efficace.....	48
IV - DIFFRACTION RAYONS X EN INCIDENCE RASANTE.....	50
1° Dispositif expérimental à l'ESRF.....	50
2° La détection.....	54
3° Calcul de l'intensité diffractée.....	54
BIBLIOGRAPHIE.....	62

Chapitre III: Morphologie d'équilibre _____ 63

I - ALLIAGE ORDONNÉ L ₁₂ CU ₈₃ PD ₁₇ (1,1,11) À 293K.....	64
1° Etude STM.....	64
II - ETUDE EN TEMPÉRATURE PAR DIFFRACTION D'ATOMES D'HÉLIUM NEUTRES.....	90
1° Température ambiante.....	90
2° Etude à $T > T_c$	93
3° Evolution de la morphologie en fonction de la Température.....	95
4° Conclusion des résultats par diffraction d'hélium.....	98
III - ETUDE DE LA TRANSITION PAR DIFFRACTION DE RAYONS X.....	98
1° Définition du réseau réel, réseau réciproque. Notations cristal CFC.....	99
2° Calcul de l'intensité des tiges de troncatures pour une structure de marches simples et de marches appariées.....	104
3° L'Alliage.....	110
4° Intensité des tiges de troncature.....	115
5° Résultats expérimentaux.....	121
6° Conclusion de l'étude rayons X.....	127
7° Bilan de l'étude "Morphologie d'équilibre".....	127
BIBLIOGRAPHIE.....	129

Chapitre IV: Cinétique de mise en ordre _____ 131

I - INTRODUCTION 131

ARTICLE PHYSICAL REVIEW B 133

II - DISCUSSION ET CONCLUSION : 137

BIBLIOGRAPHIE 140

Chapitre V: Pd/Cu(1,1,11) : Formation d'un alliage de surface et évolution de la structure. _____ 143

I - POINT BIBLIOGRAPHIQUE 144

II - EXPÉRIENCES DE DIFFRACTION D'HÉLIUM 145

 1° Calibration du dépôt de Palladium 14

 2° Mesure de sections efficaces de diffusion pour He 147

 3° Etude au taux de couverture $q_{Pd}=0.5$ ML à 340K 150

 4° Dépendance en température et en taux de couverture 159

 5° Etude cinétique 162

III - CONCLUSION 167

BIBLIOGRAPHIE 169

Conclusion générale _____ I

Annexe A _____ A1

Annexe B _____ B1

Introduction

Il peut sembler difficile de justifier l'utilité de la recherche fondamentale au sein d'une entreprise. Mais ne pas disposer de l'information qu'elle apporte est de nos jours risqué pour sa pérennité. En effet, la recherche amont permet de mieux comprendre les phénomènes complexes et ainsi de fournir une expertise. De plus elle est une source majeure d'innovations. Elle augmente donc l'efficacité globale de l'entreprise. C'est pourquoi l'étude des matériaux au sein du Commissariat à l'énergie atomique est nécessaire pour répondre à sa mission de développement et de sûreté des technologies liées au nucléaire. Dans le domaine des matériaux de hautes technologies, les systèmes innovants comme les diodes, les têtes de lecture magnétorésistives, les microprocesseurs sont le résultat du savoir acquis par de nombreuses études fondamentales et plus particulièrement en physique des surfaces.

La physique des surfaces traite des sujets de recherche à la frontière entre la physique et d'autres disciplines en ingénierie des matériaux, pouvant déboucher sur de la recherche-développement. Citons par exemple, les processus de fabrication en métallurgie, les dépôts en couche mince (aluminiforme en aéronautique, conductrice ou magnétique en micro-électronique), la compréhension des phénomènes de corrosion et de catalyse en chimie.

Notre groupe de recherche sur les surfaces d'alliages et alliages de surface a pour objectif d'apporter des connaissances sur la structure des surfaces. Il tente de caractériser et de comprendre les morphologies de surfaces à l'échelle atomique. Il est plus particulièrement orienté vers l'étude des surfaces vicinales qui présentent une structure en terrasses séparées par des marches atomiques. Les marches,

présentes sur toutes les surfaces "réelles", sont des défauts essentiels dans la description des surfaces. Ces objets ont des propriétés spécifiques, qui entrent en jeu dans de nombreux domaines d'applications : sites privilégiés d'adsorption, de réaction (catalyse), sites de diffusion (interaction atome-surface) ou obstacles à la diffusion de surface (nanostructuration de dépôts, reconstruction et facettage).

Les propriétés des surfaces sont aussi liées à la distribution de ces marches. L'étude de la structure d'une face vicinale, présentant une forte densité de marches atomiques, permet d'observer et de comprendre le comportement d'une assemblée de ces objets. Ainsi, l'étude de surfaces vicinales de métaux ou de semi-conducteurs a été le sujet de travaux récents [1,2,3]. Dans ces études, la toute nouvelle technique qu'est le STM a permis une l'observation directe des surfaces à l'échelle atomique et ainsi de la distribution des marches. L'analyse statistique de ces images donne accès à la mesure des paramètres énergétiques fondamentaux (énergie de formations de crans, énergie d'interaction entre marches) qui gouvernent la morphologie de ces surfaces. Notre travail poursuit ce projet de caractérisation de la structure des faces vicinales, par l'étude d'une surface d'alliage.

Les études des alliages en volume, nous apportent une bonne connaissance sur leurs structures. Parmi ceux-ci, les alliages chimiquement ordonnés peuvent présenter des transitions de phase de type ordre-désordre. La phase ordonnée (basse température) est toujours moins symétrique que la phase désordonnée (haute température). Ceci induit la formation de plusieurs variants et de frontières au cours de la mise en ordre : formation de parois d'antiphase (ou parois de domaine). Dans le cas d'une transition du premier ordre, à l'approche de la température de transition, les parois peuvent se scinder en deux sous-interfaces entre lesquelles une autre phase apparaît : la phase désordonnée s'il s'agit d'une transition ordre-désordre [4] ou bien une autre phase ordonnée dans le cas d'une transition ordre-ordre ($\text{Co}_{37}\text{Pt}_{63}$ [5]). On dit alors qu'il y a mouillage de l'interface par la nouvelle phase. Cet effet a été mis en évidence expérimentalement de façon quantitative dans les alliages Cu_3Pd [6], Cu_3Au [7] et CoPt_3 [5]. L'observation d'un phénomène similaire a été observé en surface de Cu_3Au par Dosch *et al.* [8].

La jonction des phénomènes étudiés en surface (étude des faces vicinales) avec les phénomènes physiques observés en volume dans les alliages (structure, rôle des interfaces) a été la principale motivation de notre étude expérimentale de la face (1,1,11) d'un alliage Cu_3Pd . Une avancée dans ce sens n'a pu se faire que grâce à l'utilisation de deux techniques très récentes : la microscopie à effet tunnel (STM) qui donne une vision directe dans l'espace réel du premier plan de surface et la diffraction de rayon X avec une source de type synchrotron de 3^{ème} génération [9]. Cette dernière permet d'obtenir l'information nécessaire sur l'ordre chimique en volume ainsi que sur la morphologie de surface. Aucun instrument ne pouvait auparavant prétendre pouvoir mesurer avec la dynamique atteinte à l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facilities), le signal issu d'une surface. Il nous a permis d'être novateurs dans la méthodologie et par les résultats obtenus sur une face vicinale d'alliage.

Le plan de ce mémoire consacré à l'étude de la structure d'une face vicinale d'un alliage cuivre-palladium s'articule de la façon suivante :

Le premier chapitre est une introduction à la physique des alliages et plus particulièrement aux alliages ordonnés $L1_2$. Il est consacré à un rappel général sur les transitions de phase du premier ordre. Nous définirons également la notion de mouillage dans le cas d'un alliage binaire de type A_3B . Nous donnerons également les motivations pour le choix du système $\text{Cu}_{83}\text{Pd}_{17}$. La structure des faces vicinales que nous avons étudiées est également décrite en détail dans ce chapitre.

Cette étude est un travail expérimental qui a mis en jeu plusieurs techniques, pour certaines très récentes. Elles sont successivement introduites dans le chapitre II.

Les chapitre suivants exposeront les résultats obtenus :

Le chapitre III présente l'étude des états d'équilibre que nous avons caractérisés par STM, diffraction d'hélium et diffraction de rayons X. Les différences de structure entre les états basse (ordonné) et haute température (désordonné) sera plus particulièrement détaillée.

Le chapitre IV décrit l'étude par STM, diffraction d'hélium et diffraction de rayons X de la cinétique de mise en ordre chimique. Ce chapitre tentera de mettre en liaison les observations expérimentales sur la surface et celles sur le volume.

Enfin, le chapitre V, présentera les résultats obtenus par diffraction d'hélium sur un alliage de surface formé après dépôt de palladium sur une face vicinale de cuivre. Il y sera plus particulièrement question de l'influence de ce dépôt sur la morphologie de la surface. Ces derniers résultats seront comparés au cas de l'alliage en volume.

[1] L. Barbier, L. Masson, J. Cousty et B. Salanon, *Surf. Sci.*, 345, 197 (1996).

[2] M. Giesen, J. Frohn, M. Poensgen, J.F. Wolf, et H. Ibach *J. Vac. Sci. Technol. A* 10, 2597 (1992).

[3] N.C. Bartelt, T.L. Einstein et E. Williams *Surf. Science* **276**, 308 (1992).

[4] Ch. Ricolleau Thèse de doctorat université Paris 6 (1993).

[5] C. Leroux, A. Loiseau, M.C. Cadeville, D. Broddin and G. Van Tendeloo *J. Phys. Conden. Matter* 2, 3479 (1990).

[6] Ch. Ricolleau, A. Loiseau, F. Ducastelle et R. Caudron *Phys. Rev. Lett.* 68, 3591 (1992).

[7] D.G. Morris *Phys. Status Solidi (a)* 32, 145 (1975).

[8] H. Dosh, L. Mailänder, A. Lied, J. Piesl, F. Grey, R.L. Johnson et S. Krummacher *Phys Rev Lett.* 60, 2382 (1988).

[9] www.esrf.fr.

Chapitre I:

Alliages ordonnés

Surfaces vicinales

I - Généralités sur les alliages

1° Les alliages désordonnés (solution solide)

Dans un métal pur A, on peut ajouter des atomes étrangers B sans modifier la structure cristalline du métal de base A : l'élément B entre en solution dans A, ils forment la solution solide A-B. Dans la plupart des cas*, il existe une concentration limite au delà de laquelle la structure cristalline est modifiée.

Les atomes des éléments d'alliage B peuvent entrer en solution dans le métal A, soit en se substituant aux atomes A aux noeuds du réseau de celui-ci, soit en se plaçant dans les interstices du réseau de A. D'où deux grandes classes de solutions solides suivant que l'élément d'alliage est en substitution ou en insertion dans le réseau.

2° Les alliages ordonnés

Dans le cas précédent, nous ne nous sommes pas intéressés à savoir si tel site était occupé par des atomes A ou par des atomes B. Nous avons parlé de substitution en considérant les atomes A et B parfaitement équivalents.

En considérant par exemple une différence d'encombrement stérique entre A et B, il est alors possible de d'obtenir un arrangement régulier des atomes A et B sur le réseau, de façon à obtenir une structure aussi compacte que possible. Un tel arrangement ne peut se produire que pour des compositions déterminées, c'est-à-dire certaines valeurs stoechiométriques (A_3B , AB , AB_3). De façon générale, il y a possibilité d'ordre, si du point de vue énergétique, les liaisons interatomiques AB sont favorisées par rapport aux liaisons AA et BB.

a) Transition de phase et Paramètre d'ordre

A haute température, l'ordre peut être détruit par l'agitation thermique qui provoque un échange permanent des atomes de site en site. Ainsi, la structure ordonnée

* Autres cas : Au et Ag miscibles en toutes proportions.

peut disparaître au dessus d'une température T_c . L'ordre correspond à un état d'énergie interne minimale et le désordre à un état d'entropie maximale.

On peut donc observer des structures ordonnées à basse température. Si on élève la température, l'ordre va être progressivement détruit. Il est alors nécessaire de mesurer un paramètre évaluant l'état d'ordre par rapport à l'état parfaitement ordonné. Cette grandeur thermodynamique est le paramètre d'ordre à longue distance notée η .

Il est important de signaler que l'ordre d'une transition est fixé par le comportement de ce paramètre au cours de la transition ordre/désordre. La transition est dite du premier ordre lorsqu'il passe brusquement, pour $T=T_c$, d'une valeur finie à 0, et plus précisément, s'il y a discontinuité du paramètre d'ordre à T_c . Dans le cas d'une transition du second ordre, η passe continûment de 1, dans la phase basse température, à 0 à la température de transition.

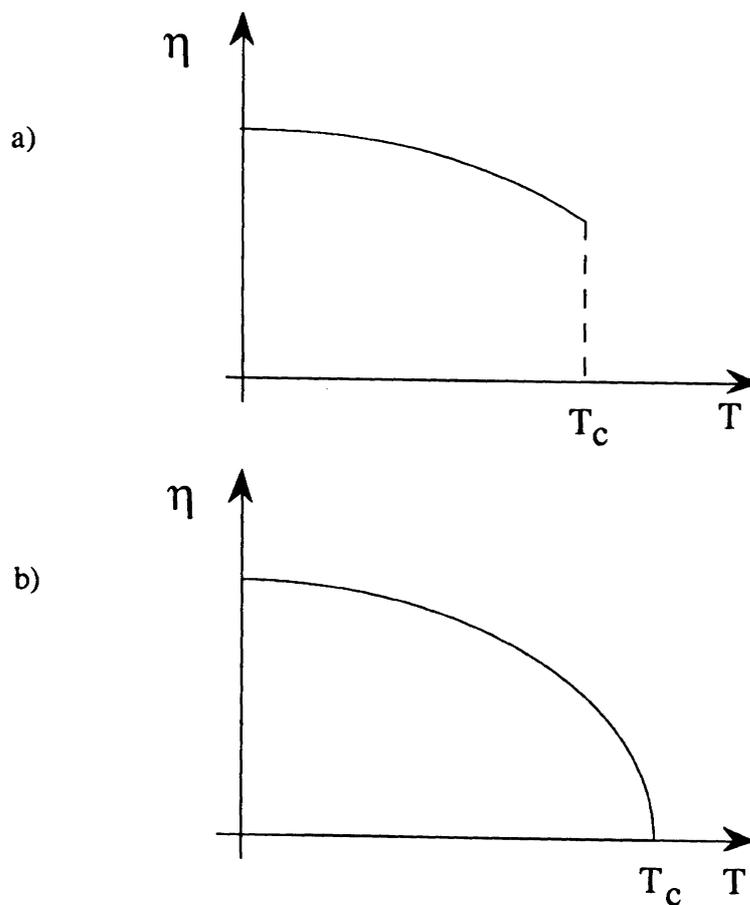


Figure I-1 Evolution du paramètre d'ordre dans a) le cas d'une transition du premier ordre (ex Cu_3Au) b) une transition du second ordre (ex : Fe_3Al)

Par ailleurs, il est intéressant de noter que, même si dans la phase désordonnée le paramètre d'ordre à longue distance est nul, il subsiste malgré tout des corrélations à courte portée qui donnent, en diffraction, de l'intensité en dehors des pics de Bragg fondamentaux. L'analyse de cette intensité diffuse permet d'avoir accès à l'ordre à courte distance.

De façon plus générale, une transition de phase (désordre \Rightarrow ordre) s'accompagne, dans la plupart des cas, d'un abaissement du degré de symétrie. Le groupe de la phase la moins symétrique (phase ordonnée) est alors un sous-groupe de symétrie de la phase la plus symétrique (phase désordonnée). Il apparaît alors plusieurs familles de sites, auparavant équivalentes dans l'état désordonné, qui forment des sous-réseaux. Pour la phase ordonnée, l'occupation des sous réseaux se fait préférentiellement par un des deux éléments de l'alliage, ce qui provoque l'abaissement du degré de symétrie. Ces pertes de symétrie de translation ou de rotation, issues de la mise en ordre, entraînent le fractionnement de la phase ordonnée en plusieurs domaines de translation ou de rotation qu'on appelle variants. Ces variants sont séparés, ou bien par une paroi de macle d'orientation, quand il s'agit de perte de symétrie d'orientation, ou bien par des parois de domaine, généralement appelées parois d'antiphase (souvent notées APB: AntiPhase Boundaries) s'il s'agit de perte de symétrie de translation.



Figure I-2 Variants d'orientation dans le système Pt_3V de structure $D0_{22}$. L'état désordonné est de type B2. Observation par microscopie électronique. (cliché ONERA [1])

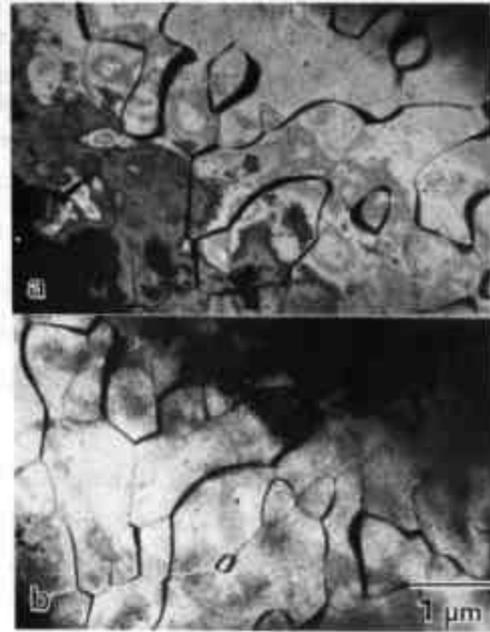


Figure I-3 Variants de translation dans l'alliage $\text{Cu}_{83}\text{Pd}_{17}$ de structure $L1_2$
 L'observation par microscopie électronique, en champ sombre, montre les APB (lignes continues noires) séparants les domaines ordonnés. (cliché ONERA [1])

L'alliage Cu-Pd que nous avons étudié est un alliage ordonné présentant une transition ordre désordre du premier ordre à $T_c=778$ K.

3° Alliage de surface

Le dépôt d'un métal B sur une surface métallique A peut former un alliage de quelques couches atomiques . Des études expérimentales et théoriques montrent que la formation d'un alliage de surface ou interfacial est possible dans de nombreux couples métal sur métal [2].

On peut distinguer deux classes d'alliage de surface. La première classe représente les alliages de surface à 2 dimensions, formés par la combinaison de deux métaux immiscibles en volume. Dans ce cas, la pénétration du dépôt métallique ne peut dépasser la première couche atomique. L'alliage 2D représente un minimum dans le diagramme d'énergie libre du système et est un état d'équilibre. Typiquement, l'adsorbat forme une "surcouche" à basse température et un alliage à haute température. Un des premiers exemples d'alliage de surface de ce type est la structure $c(2 \times 2)$ formée par dépôt de 0.5 ML de Cu, Ag ou Au sur du W(100), découverte par Bauer [3]. De plus, des études structurales par LEIS [4] et par analyse LEED I-V ont clairement démontré que la structure W(100)- $c(2 \times 2)$ Cu correspond à un alliage bidimensionnel.

Plus récemment, il a été montré que le dépôt de Pb sur Cu(100) forme un alliage, après un recuit au delà de 500 K, dans le premier plan de surface [5,6].

La seconde classe, plus fréquente, diffère fondamentalement de la première. En effet, les alliages de cette famille sont formés entre métaux qui ont une forte solubilité, formant parfois une solution solide ou un alliage stoechiométrique ordonné sur plusieurs couches. Dans ce cas, l'alliage de surface représente une structure métastable, cinétiquement gelée dans un minimum local d'énergie libre. L'état d'équilibre parfait est dans ce cas une solution solide diluée.

Nous avons étudié un tel alliage de surface formé par dépôt de palladium sur une face de cuivre (chapitre V).

II - Les alliages CFC A_3B de structure $L1_2$

1° Description de la phase désordonnée (solution solide) et de la structure ordonnée $L1_2$

a) Phase désordonnée

La solution solide A1 a une maille cubique faces centrées. Chaque site est occupé par chaque espèce, avec une probabilité correspondant à leur concentration moyenne dans l'alliage (Figure I-4).

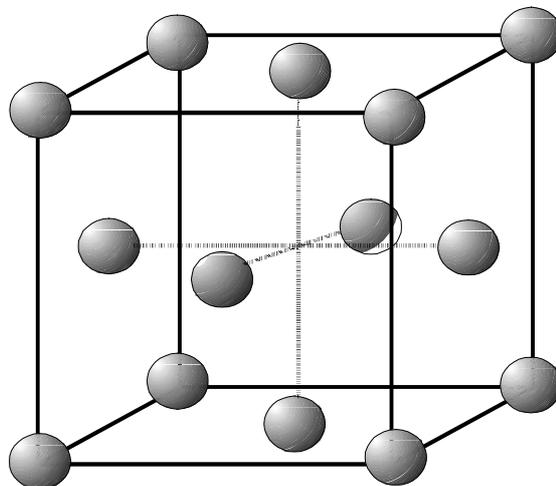


Figure I-4 Schéma de la structure C.F.C.

b) Phase ordonnée

Dans notre système de composition A_3B , fondée sur la structure à faces centrées, les atomes majoritaires occupent le centre de chaque face du cube et les atomes minoritaires B occupent chaque sommet (Figure I-5).

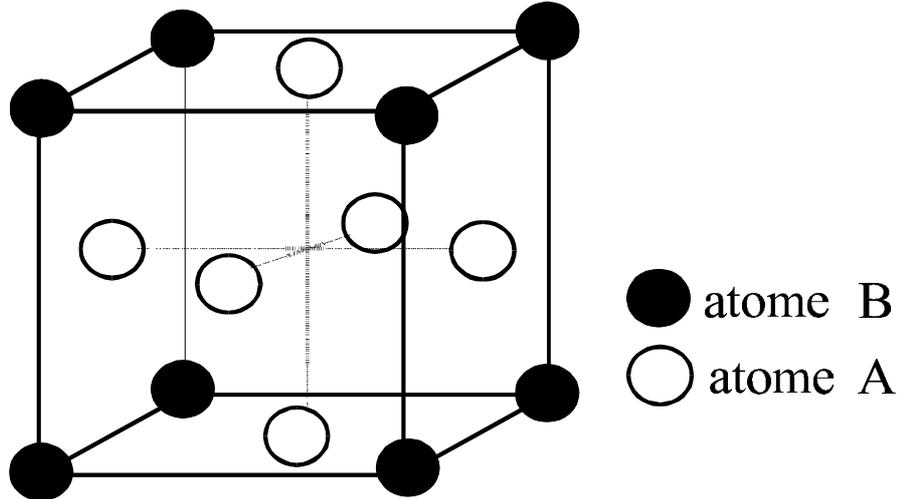


Figure I-5 Schéma de la structure $L1_2$

La maille élémentaire est cubique simple avec un motif de 4 atomes :

- ◆ atomes A aux coordonnées $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0)$ $(\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2})$ $(0 \frac{1}{2} \frac{1}{2})$,
- ◆ atome B à la coordonnée $(0 0 0)$.

Si on s'intéresse à l'organisation atomique suivant une arête quelconque du cube (direction de type $\langle 100 \rangle$), il apparaît une alternance de plans mixtes de composition AB avec des plans purs A. On trouve la même alternance dans la direction $\langle 110 \rangle$ tandis que les plans $[111]$ sont tous mixtes.

La structure $L1_2$ peut être décomposée en quatre sous-réseaux cubiques simples (Figure I-6) 1, 2, 3 et 4. Trois d'entre eux sont occupés par les atomes majoritaire A et un quatrième par les atomes minoritaires B.

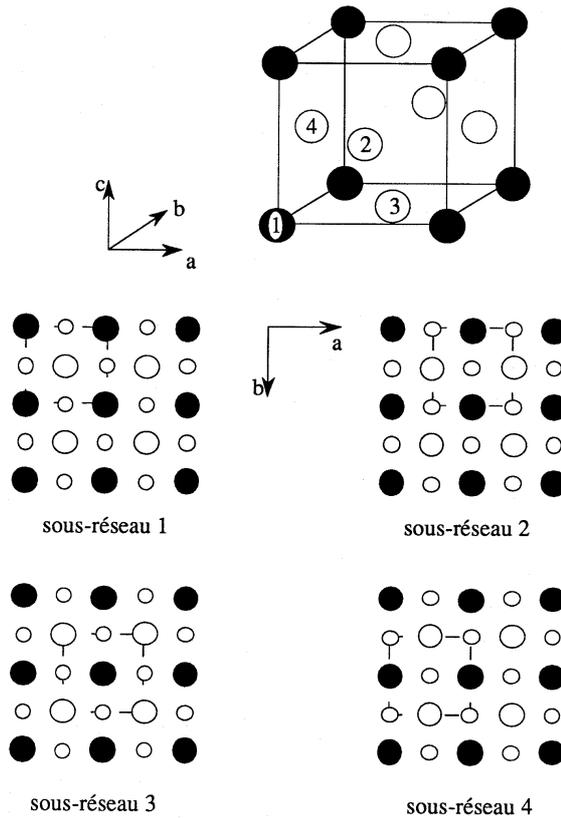


Figure I-6 Schéma de décomposition de la structure $L1_2$ en quatre sous-réseaux.

2° Description de la phase ordonnée : ondes de concentration et facteur de structure.

Pour décrire la structure $L1_2$, on peut introduire un paramètre d'ordre à 3 dimensions. Une façon d'introduire ce paramètre est d'utiliser le formalisme des ondes de concentration (Khatchaturian [7]). La concentration sur un site \vec{n} de la structure $L1_2$ est donnée par :

$$c_{\vec{n}} = c + \frac{1}{4} (\mathbf{h}_1 e^{i\vec{k}_1 \cdot \vec{n}} + \mathbf{h}_2 e^{i\vec{k}_2 \cdot \vec{n}} + \mathbf{h}_3 e^{i\vec{k}_3 \cdot \vec{n}})$$

(I-1)

avec $\vec{k}_1 = \frac{2\mathbf{p}}{a} [100]$, $\vec{k}_2 = \frac{2\mathbf{p}}{a} [010]$, $\vec{k}_3 = \frac{2\mathbf{p}}{a} [001]$ et c : concentration moyenne en B de la structure et avec η_1, η_2, η_3 les amplitudes des ondes de concentration dans les directions $[100]$, $[010]$ et $[001]$.

On considère alors le vecteur $\vec{h} = (\mathbf{h}_1, \mathbf{h}_2, \mathbf{h}_3)$, comme paramètre d'ordre à longue distance tridimensionnel.

Pour un volume isotrope les trois composantes sont égales. On a alors les concentrations respectives de chacun des sous-réseaux (voir Figure I-6) :

$$\begin{aligned} c_0 &= c + \frac{\mathbf{h}_1 + \mathbf{h}_2 + \mathbf{h}_3}{4} \\ c_1 &= c + \frac{\mathbf{h}_1 - \mathbf{h}_2 - \mathbf{h}_3}{4} \\ c_2 &= c + \frac{-\mathbf{h}_1 + \mathbf{h}_2 - \mathbf{h}_3}{4} \\ c_3 &= c + \frac{-\mathbf{h}_1 - \mathbf{h}_2 + \mathbf{h}_3}{4} \end{aligned} \quad (I-2)$$

La diffraction de rayons X est une technique standard pour mettre en évidence l'ordre dans un alliage. Pour un alliage dans l'état désordonné, la diffraction donne lieu à des pics de Bragg dont les positions sont définies à l'aide du réseau réciproque du réseau de Bravais de la structure considérée. Ces pics sont appelées pics fondamentaux. Dans l'état ordonné, de nouvelles réflexions apparaissent, liées à la surstructure comme nous allons le montrer.

La structure ordonnée $L1_2$ est constituée d'atomes B aux coordonnées (000) et des atomes A aux coordonnées de type $(1/2, 1/2, 0)$. Le facteur de structure, pour la diffraction de rayons X, s'écrit :

$$F_{hkl}(\vec{q}) = \sum_{\vec{n}} [f_B(\vec{q})c_{\vec{n}} + f_A(\vec{q})(1-c_{\vec{n}})] \cdot e^{-i\vec{q} \cdot \vec{n}}$$

avec $c_{\vec{n}}$ définit par (I-1).

On obtient comme facteur de structure :

$$\begin{aligned} F_{hkl}(\vec{q}) &= \sum_{\vec{n}} f_B(\vec{q}) \left[c + \frac{1}{4} (\mathbf{h}_1 \cdot e^{i\vec{k}_1 \cdot \vec{n}} + \mathbf{h}_2 \cdot e^{i\vec{k}_2 \cdot \vec{n}} + \mathbf{h}_3 \cdot e^{i\vec{k}_3 \cdot \vec{n}}) \right] \cdot e^{-i\vec{q} \cdot \vec{n}} \\ &+ \sum_{\vec{n}} f_A(\vec{q}) \left[1 - c + \frac{1}{4} (\mathbf{h}_1 \cdot e^{i\vec{k}_1 \cdot \vec{n}} + \mathbf{h}_2 \cdot e^{i\vec{k}_2 \cdot \vec{n}} + \mathbf{h}_3 \cdot e^{i\vec{k}_3 \cdot \vec{n}}) \right] \cdot e^{-i\vec{q} \cdot \vec{n}} \end{aligned} \quad (I-3)$$

Dans le cas d'un alliage A_3B , $c = \frac{1}{4}$ d'où :

$$F_{hkl}(\vec{q}) = \sum_{\vec{n}} \left(\frac{1}{4} f_B(\vec{q}) + \frac{3}{4} f_A(\vec{q}) \right) \cdot e^{-i\vec{q} \cdot \vec{n}} + \sum_{\vec{n}} \frac{1}{4} (f_B(\vec{q}) - f_A(\vec{q})) \left[\mathbf{h}_1 \cdot e^{i(\vec{k}_1 - \vec{q}) \cdot \vec{n}} + \mathbf{h}_2 \cdot e^{i(\vec{k}_2 - \vec{q}) \cdot \vec{n}} + \mathbf{h}_3 \cdot e^{i(\vec{k}_3 - \vec{q}) \cdot \vec{n}} \right] \quad (I-4)$$

Dans cette expression, la première somme définit les pics fondamentaux dont les positions sont situées aux noeud du réseau réciproque du réseau CFC. Le second n'est non nul que pour les vecteurs \vec{q} égaux à l'un des \vec{k}_i . Cette somme donne les pics de surstructures dus à l'ordre chimique dont l'amplitude est proportionnelle à :

$$F_{surst.}(\vec{q}) = \frac{1}{4} (f_B(\vec{q}) - f_A(\vec{q})) \mathbf{h}_i \text{ pour } \vec{q} = \vec{k}_i \quad (I-5)$$

La présence d'une composante de \mathbf{h} dans cette expression indique que l'intensité des pics de surstructure dépend de l'état d'ordre du matériaux. Il y a donc trois types de pics de surstructure correspondants aux trois vecteurs \vec{k}_i : (100), (010) et (001).

Nous reprendrons cette façon de décrire l'ordre chimique en volume dans notre étude par diffraction de rayons X de l'alliage $Cu_{83}Pd_{17}$.

3° Description des variants d'ordre dans la structure $L1_2$: variants et parois d'antiphase

a) Les variants

Lors de la mise en ordre, l'atome minoritaire B a quatre choix de sites possibles. Les quatre variants de translation ainsi définis peuvent donc être caractérisés par la nature du sous-réseau occupé par les atomes minoritaire B. Ces variants sont liés entre

eux par des translations de vecteurs $\frac{1}{2}[\pm 1 \pm 1 0]$. Il est possible de les représenter en décrivant le premier variant comme un réseau cubiques faces centrées, où les atomes B occupent les sommets du cubes et les atomes A les centres des faces. Les trois autres peuvent être déduits en plaçant deux atomes B sur deux centres de faces opposées (trois possibilités) et les atomes A sur tous les autres sites (Figure I-7).

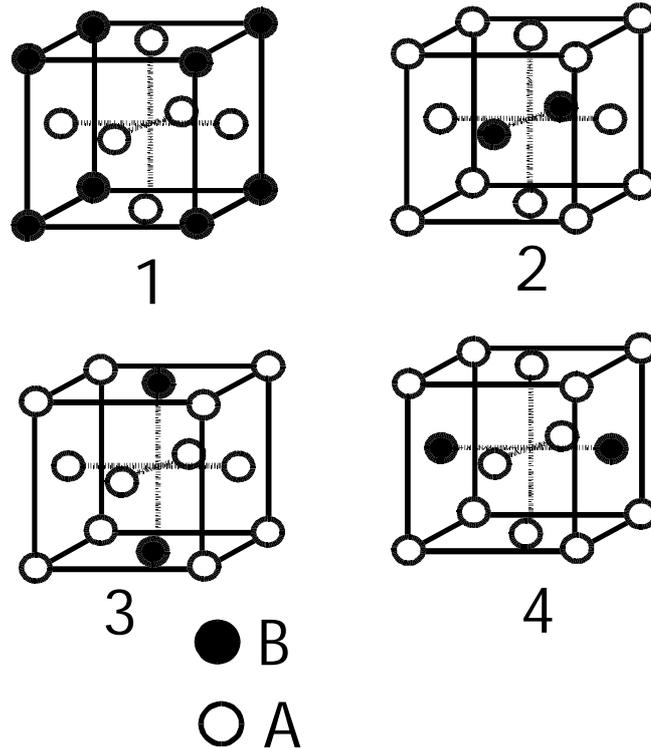


Figure I-7 Schémas des différents variants possibles de la structure ordonnée $L1_2$, et définition des vecteurs de translation de la structure entre différents variants.

Les quatre variants de translation 1,2,3 et 4, ainsi définis peuvent donc être caractérisés par la nature du sous-réseau occupé par les atomes minoritaires B . Le passage d'un domaine à l'autre se fait par une translation de la structure d'un vecteur défini (Figure I-7).

b) Définition des parois d'antiphase

A partir de l'état désordonné, si la température est abaissée en dessous de T_c , la germination, puis la croissance de domaines ordonnés débutent en plusieurs points du cristal. Ces petites régions ordonnées, chacune basée sur l'un des quatre types de variants, se développent en consommant la matière désordonnée (phase de nucléation).

Elles croissent jusqu'à former des domaines séparés par des parois dites parois d'antiphase (phase de croissance).

Dans un domaine de l'alliage ordonné, considérons un plan du volume, par exemple pur A . Au niveau d'une paroi d'antiphase, il peut devenir un plan $A-B$: il y a un décalage de la structure. Le cristal est ainsi formé de domaines ordonnés, limités par des parois d'antiphase, où la séquence ordonnée est décalée par rapport à celle du domaine voisin. L'ordre selon la structure $L1_2$ est pourtant respecté, sauf au voisinage des parois, où le voisinage type d'un atome est modifié.

Une paroi d'antiphase est donc caractérisée par le vecteur de translation entre les deux variants et par le vecteur normal au plan séparant ces deux domaines. Les quatre variants de la structure $L1_2$ impliquent l'existence de 6 parois d'antiphase pour une orientation de paroi d'antiphase donnée : ($1 \rightarrow 2$, $1 \rightarrow 3$, $1 \rightarrow 4$, $2 \rightarrow 3$, $2 \rightarrow 4$, $3 \rightarrow 4$). Elles sont identiques deux à deux et correspondent aux trois translations possibles de vecteur $[1\ 1\ 0]$, $[1\ 0\ 1]$, $[0\ 1\ 1]$). La Figure I-8 présente les trois parois d'antiphase possibles ayant pour orientation le plan $(1\ 0\ 0)$. La paroi d'antiphase étant un défaut d'ordre indépendant de la géométrie du réseau de base, elle n'est pas limitée à des plans cristallographiques particuliers. Une paroi d'antiphase peut se caractériser par les changements intervenus dans les liaisons d'un atome de la frontière avec ses premiers voisins par rapport à la maille élémentaire. L'énergie de la paroi dépend ainsi, dans une première approximation, du type et du nombre de ces changements. On montre alors, que lorsque le vecteur de translation entre les deux variants est parallèle au plan contenant la paroi d'antiphase, il n'y a pas de violation du nombre de liaisons $A-A$ et $A-B$ entre premiers voisins. Comme les interactions entre seconds voisins sont généralement dix fois plus faibles que celles entre premiers voisins, ces parois d'antiphase ont donc une faible énergie (nulle dans l'approximation aux premiers voisins), elles sont dites conservatives. Ainsi, dans l'exemple proposé Figure I-8, seule la paroi d'antiphase $(1\ 0\ 0)[0\ 1\ 1]$ (Figure I-8 c) est conservative. Lorsque le vecteur de translation est dans un plan perpendiculaire à la paroi d'antiphase, la nature chimique des plans n'est pas modifiée (figure 3b). Lorsque le vecteur de translation est en dehors du plan perpendiculaire, la nature chimique des plans, de part et d'autre de la parois, est modifiée (Figure I-8 a et Figure I-8 c).

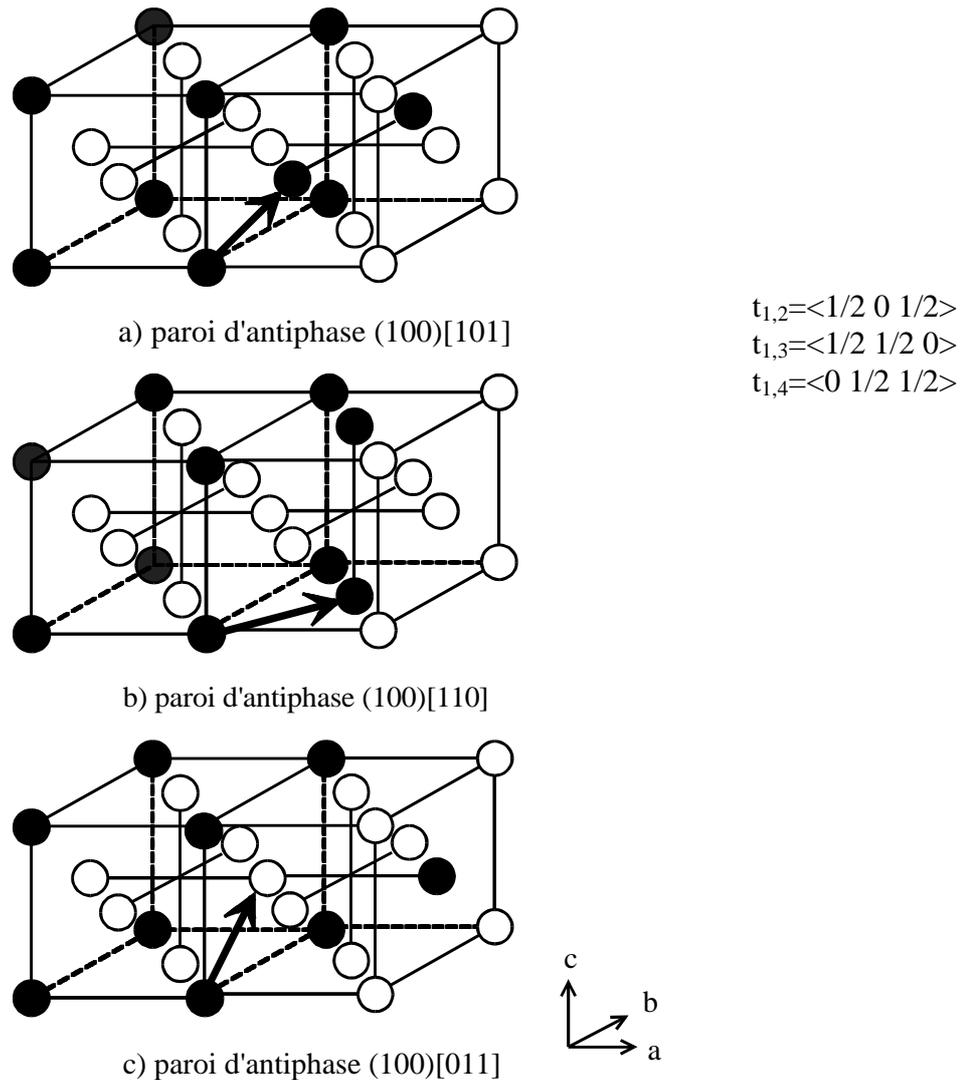


Figure I-8 Représentation des combinaisons possibles de parois d'antiphase pour la structure $L1_2$ de l'alliage $Cu_{83}Pd_{17}$ pour une direction donnée de parois d'antiphase (ici suivant le plan (100)).

Le système cherchant à minimiser son énergie, toutes les parois d'antiphase n'ont pas la même probabilité d'apparaître dans le cristal et donc, pour deux variants donnés, on trouve à priori des directions privilégiées de parois d'antiphase.

Au cours de ce travail, nous mettrons en évidence les parois d'antiphase et par la même les différents domaines ordonnés à la surface de nos échantillons de $Cu_{83}Pd_{17}$.

4° Mise en désordre - Rôle des interfaces

a) définition initiale du mouillage

Landau et Lifschitz [8] définissent le mouillage comme l'interposition d'un film liquide entre un substrat et la vapeur d'un fluide lorsqu'on s'approche de la ligne de

coexistence liquide-vapeur par en dessous. De plus, Cahn *et al.* [9] mettent en évidence une température de transition T_w (w pour wetting) sur la ligne de coexistence liquide-vapeur en deçà de laquelle il apparaît des gouttelettes isolées sur le substrat (l'angle de contact étant régi par l'équilibre des tensions superficielles) et au delà de laquelle le substrat est totalement mouillé par un film liquide d'épaisseur macroscopique. L'interface solide/gaz est alors remplacée par deux interfaces : une interface solide/liquide et une interface liquide/gaz. Par ailleurs l'épaisseur de la couche liquide diverge suivant une loi logarithmique à l'approche de la ligne liquide vapeur pour $T > T_w$. Cahn *et al.* déduisent ainsi l'existence d'une ligne de transition de "prémouillage (onset) " dans la phase gazeuse connectée à T_w au delà de laquelle le substrat est mouillé par un film liquide d'épaisseur finie. De plus, ils montrent que cette ligne s'interrompt par un "point critique de surface".

Nous allons maintenant décrire ce qui se passe lors du mouillage par la phase désordonnée d'une paroi d'antiphase, puis d'une surface (transition de surface).

b) Observations du mouillage des parois d'antiphase par le désordre

Les études en microscopie électronique, menées par C. Ricolleau [1] sur l'alliage $\text{Cu}_{83}\text{Pd}_{17}$ montrent que les parois deviennent apparentes dans des plans simples (denses) et à l'approche de la température critique de transition. Le contraste au niveau des parois est de plus en plus marqué jusqu'à révéler un mince film désordonné lors d'une image en champ sombre. Ainsi, la phase désordonnée n'apparaît pas au sein de la phase ordonnée par germination homogène, mais apparaît au niveau des parois d'antiphase. Ce phénomène de mouillage est caractéristique d'une transition du premier ordre. L'épaisseur de la couche désordonnée diverge selon une loi logarithmique à l'approche de T_c [10].

c) Mouillage de la surface par le désordre

Le phénomène de mouillage ne se limite pas aux interfaces de volume. En effet, des effets similaires, appelés transition de surface, ont été observés à la surface de deux systèmes métalliques :

✓ Mouillage par le désordre chimique de la surface (100) du système Cu_3Au par Dosch *et al.* [11],

✓ Fusion de surface dans le plomb par Pluis *et al.* [12]. La fusion de surface dans d'autres systèmes a été beaucoup étudiée [13].

1 - Mouillage de la surface (100) dans le système Cu_3Au

Dosch *et al.* [11] ont étudié, par diffraction de rayons X, en incidence rasante, la surface (100) de l'alliage Cu_3Au ordonné. Ils ont ainsi pu suivre l'évolution de l'ordre chimique dans les plans de surface en fonction de la température. Ils ont alors mis en évidence la disparition continue de l'ordre superficiel : une couche désordonnée apparaît à la surface de l'échantillon pour des températures inférieures et très proches de la température critique de transition ordre désordre. Du fait de la brisure de symétrie de translation induite par la surface, le paramètre d'ordre associé à la transition, dépendant de la température, est inhomogène près de la surface ($\eta(T,z)$). Le profil du paramètre d'ordre permet de définir deux longueurs caractéristiques du système : Λ est la position de l'interface ordre/désordre, et ξ la longueur de corrélation du système. ξ représente la largeur de la sous-interface ordre/désordre (Figure I-9) [13].

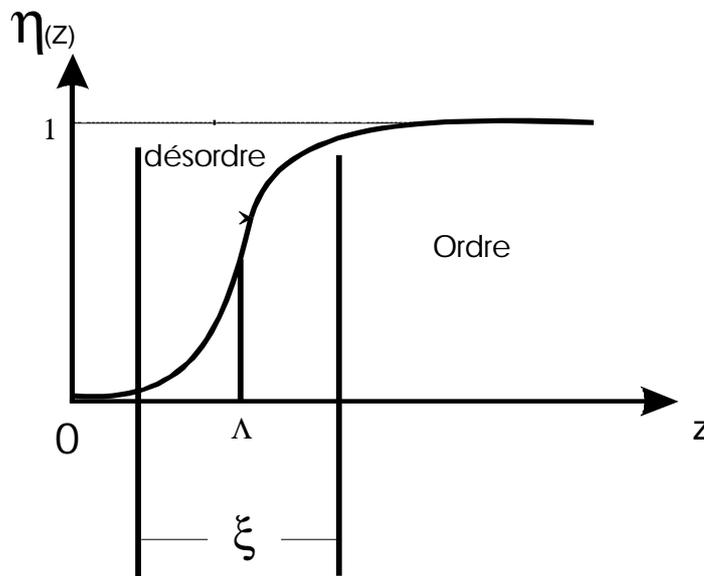


Figure I-9 Profil du paramètre d'ordre associé à un phénomène de mouillage de la surface par le désordre.

Nous verrons au cours de cette thèse que ce phénomène de mouillage d'une surface par le désordre peut avoir des conséquences sur la structure de la surface.

2 - Fusion de surface du plomb

Cet effet est en fait assez similaire au précédent. Pluis et al. [12] montrent, que pour une température inférieure au point de fusion T_f du Pb, apparaît une couche de phase liquide à l'interface solide-vapeur. L'épaisseur de cette couche diverge suivant la même loi logarithmique que dans le cas du mouillage de surface par le désordre. En fait, les auteurs nomment cette couche "quasi-liquide". En effet, bien que cette couche possède de nombreuses propriétés du liquide, son épaisseur finie fait qu'elle ne peut être considérée comme un liquide à 3 dimensions: les atomes du film liquide ressentent assez fortement la présence de l'ordre du volume. Par conséquent, un certain ordre cristallin subsiste dans la couche liquide. Les auteurs montrent enfin la très forte dépendance du phénomène en fonction des indices de Miller de la face considérée. En effet, la face $\{110\}$ du Pb subit une fusion de surface alors que les faces $\{100\}$ et $\{111\}$ restent parfaitement ordonnées jusqu'au point de fusion.

5° Introduction à la mise en ordre (Allen-Cahn)

Au cours de la mise en ordre, après la phase de nucléation et la formation de domaines ordonnés, on observe en volume une évolution de la taille caractéristique des domaines en $t^{1/2}$. Allen et Cahn [14] ont développé un modèle permettant d'interpréter ce comportement. Le point de départ a été le modèle de Ginzburg-Landau permettant d'étudier les transitions à paramètre d'ordre non conservé. Le modèle d'Allen et Cahn explique la croissance des domaines par le déplacement des parois d'antiphase :

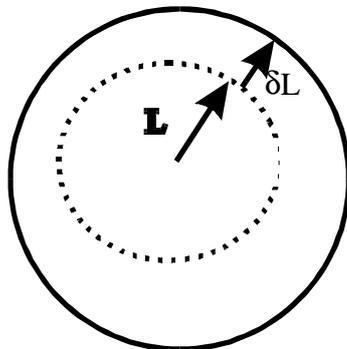


Figure I-10 Déplacement de l'interface (APB) entre deux domaines ordonnés.

Cette description théorique de la croissance des domaines ordonnés s'inspire de la théorie de la croissance des grains en volume dans un polycristal. L'énergie de la paroi

entourant un domaine est proportionnelle à la surface S de cette paroi (Figure I-10). En notant L le rayon de courbure moyen de cette paroi, on peut écrire :

$$F \propto \sigma \cdot L^2$$

où $L^2=S$ est la surface de la paroi d'antiphase et σ l'énergie moyenne de paroi par unité de surface.

La variation temporelle de l'énergie libre s'écrit :

$$\frac{dF}{dt} \propto \sigma \cdot 2L \frac{dL}{dt}$$

Cette équation montre que l'évolution du système, initialement hors d'équilibre, se produit en réduisant la surface des parois. Au cours du temps, la densité de paroi diminue. Au niveau microscopique, le déplacement des parois d'antiphase s'effectue par fluctuations thermiques (échange d'atomes de Cu et de Pd par diffusion atomique).

S.M. Allen et J.W. Cahn [14] montrent que la vitesse de déplacement d'une paroi en un point M est proportionnelle à la courbure locale de la paroi en ce point :

$$v(M) = \frac{dL(M)}{dt} = -\frac{K(T)}{L(M)}$$

(I-6)

où $K(T)$ est une constante dépendante de la température qui a la dimension d'un coefficient de diffusion ($m^2.s^{-1}$). Ces auteurs montrent, contrairement aux théories précédentes, que la vitesse est indépendante de σ , l'énergie libre de la paroi. En particulier, la vitesse est indépendante de la nature des variants présents de part et d'autre de la paroi. La seule dépendance en température vient de la diffusion . Ainsi, cette vitesse ne présente pas de comportement critique dépendant de l'écart à T_c . Cette équation montre aussi qu'une paroi plane est stable : une translation de cette paroi ne modifie pas l'énergie du système. Le système est bloqué. En intégrant l'équation différentielle (I-6), on obtient la loi d'évolution temporelle du rayon de courbure local :

$$L(M,t)^2 = L(M,0)^2 - 2K.t$$

(I-7)

où $L(M,t)$ est le rayon de courbure au point M à l'instant t , et $L(M,0)$ le rayon de courbure en M à l'instant initial $t=0$ (fin de la nucléation).

On observe ainsi une réduction de la courbure locale en fonction du temps illustrée Figure I-11.

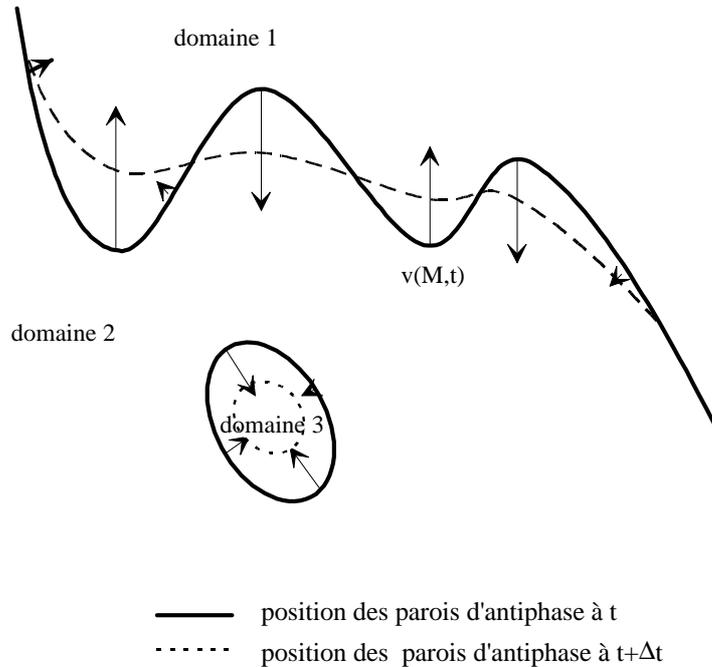


Figure I-11 Evolution temporelle de la position des parois d'antiphase.

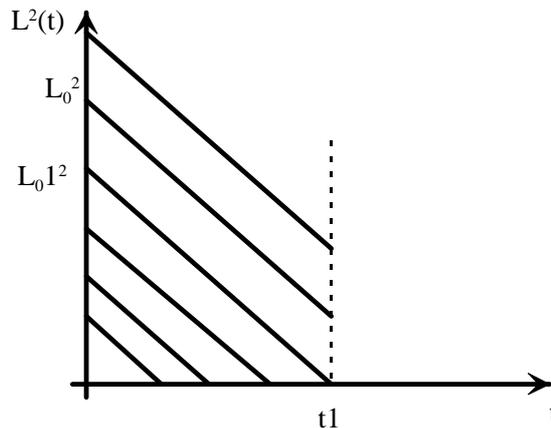


Figure I-12 Loi d'évolution temporelle des rayons de courbure.

La Figure I-12 montre l'évolution temporelle du rayon de courbure local. Au bout d'un temps t_1 , toutes les portions de paroi d'antiphase présentant une courbure $(1/L)$ initiale supérieure à $1/L_01$ auront disparu. Seules subsisteront les parois présentant des courbures locales inférieures à $1/L_01$. En particulier, les domaines inclus tel que le

domaine 3 de la Figure I-11, qui présentent un rayon initial inférieur à L_0 , auront disparu.

L'expression (I-7) de l'évolution temporelle du rayon de courbure, obtenue de façon rigoureuse pour la première fois par S.M. Allen et J.W. Cahn, permet d'expliquer la croissance apparente de la taille des domaines en $t^{1/2}$. La dépendance en $t^{1/2}$ est universelle, elle est indépendante du système considéré.

Expérimentalement, la croissance des domaines d'antiphase en volume dans Cu_3Au a été étudiée par diffraction de rayons X par G.E. Poquette et D.E. Mikkola [15, 16], puis par S.E. Nagler [17] et R.F. Shannon [18]. Les résultats de ces expériences confirment la dépendance temporelle de la taille moyenne des domaines. De plus, ils montrent que, pour cet alliage, les parois d'antiphase s'orientent préférentiellement selon les directions de faible énergie [19]. Ceci conduit à des formes caractéristiques de domaines. Ces deux expériences indiquent également l'existence d'un comportement transitoire pour les temps de recuit très courts, dus au temps nécessaire à la nucléation.

Dans ce travail, l'observation en surface des domaines ordonnés, par microscopie à effet tunnel, nous permettra d'étudier la croissance des domaines ordonnés en présence d'une surface (chapitre IV).

III - Le système $\text{Cu}_{83}\text{Pd}_{17}$

1° Choix du système

Nous avons choisi d'étudier une surface vicinale de l'alliage $\text{Cu}_{83}\text{Pd}_{17}$.

Le diagramme de phase de cet alliage a été déterminé en partie par Ricolleau *et al.* [1]. Il a été montré que pour certaines compositions de l'alliage, il existait des domaines avec des structures à longue période qui pourraient avoir une influence sur la morphologie de la surface. C'est pourquoi notre choix de composition pour l'alliage s'est porté sur $\text{Cu}_{83}\text{Pd}_{17}$, préférentiellement au $\text{Cu}_{75}\text{Pd}_{25}$ (Cu_3Pd). De plus, pour cette composition l'alliage présente une transition ordre ($L1_2$) - désordre (A1) du premier ordre avec un domaine de biphasage très étroit.

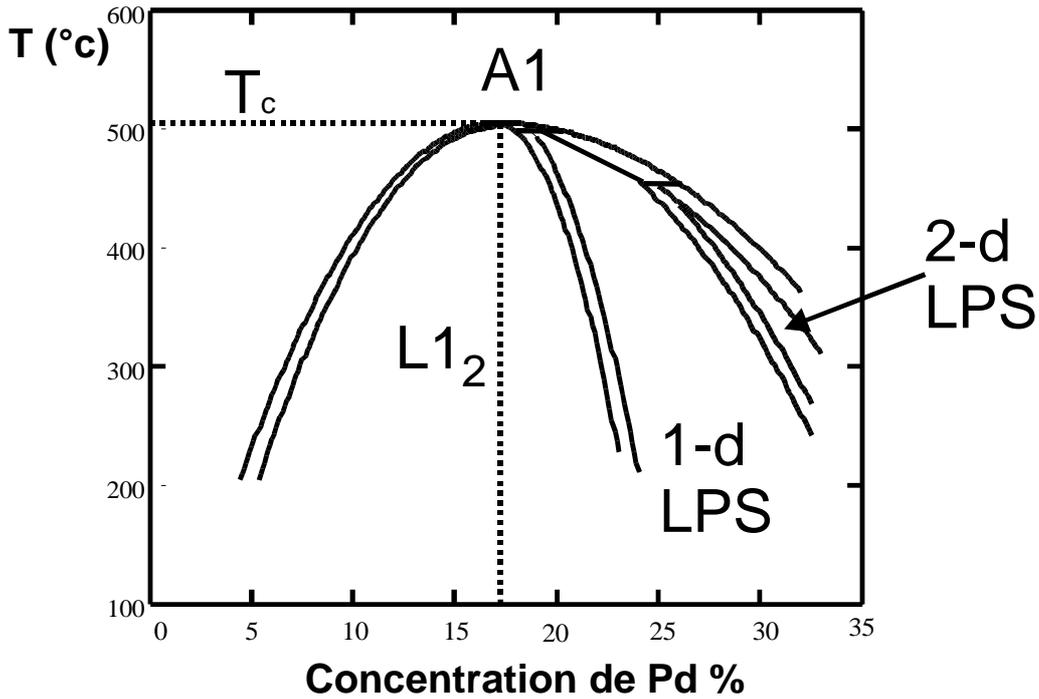


Figure I-13 Diagramme de phase simplifié du système Cu-Pd du côté riche en cuivre. (1-d LPS, 2-d LPS pour Long Period Structure unidimensionnelle ou bidimensionnelle).

L'écart à la stœchiométrie idéale A_3B implique l'existence à l'équilibre, en dessous de la température critique, d'une certaine quantité de désordre à l'intérieur du cristal, qui reste cependant globalement ordonné à longue distance.

Un des atouts des alliages Cu-Pd est leur cinétique de mise en ordre. En effet, une fois désordonné, le cristal, refroidi à une température inférieure et proche de T_c , commence très rapidement à s'ordonner. Le phénomène de mise en ordre se fait par des nuclei $L1_2$ qui vont "grossir" jusqu'à former des domaines séparés par des APB (voir chapitre I-II-3-b). Ce temps est de l'ordre d'une centaine de secondes. Ensuite, la croissance des domaines suit une loi en $t^{1/2}$. Après 48h de recuit à $T=T_c-20$ K le cristal présente alors une faible densité de parois d'antiphase (taille moyenne des domaines=300nm). Comparativement, un alliage de Cu_3Au comporte des tailles de domaines équivalentes (300nm), après 21 jours de recuit à $T=T_c-10$ K. Une autre différence entre les deux systèmes concerne l'orientation des parois d'antiphase. En effet dans les alliages $L1_2$ Cu-Pd et $CoPt_3$ [20], les parois d'antiphases n'ont aucune orientation préférentielle. Leur distribution est complètement isotrope. Au contraire dans le cas de Cu_3Au , les parois d'antiphases sont alignées dans les plans du cube ($[100]$, $[010]$, $[001]$). Ces propriétés de l'alliage $Cu_{83}Pd_{17}$ montrent ses atouts en tant qu'alliage modèle.

2° Surfaces de l'alliage $\text{Cu}_{83}\text{Pd}_{17}$

Les plans d'une structure ordonnée $L1_2$ pour un alliage A_3B et pour une orientation (100) ou (110) sont alternativement purs A et composés AB. Le volume peut alors se terminer de deux façons : un plan terminal pur A ou un plan allié AB. Par exemple, les plans de surface sont les plans mixtes AB (ségrégation de B) pour les alliages $\text{Cu}_3\text{Au}(001)$ [21], $\text{Ni}_3\text{Al}(001)$ [22], $\text{Ni}_3\text{Al}(011)$ [23] et $\text{Pt}_3\text{Sn}(001)$ [24]. En revanche, on observe des plans pur A (ségrégation de A) pour $\text{Cu}_{85}\text{Pd}_{15}(011)$ [25, 26] et $\text{Pt}_3\text{Ti}(001)$ [27].

D.J. Holmes *et al.* [25] montrent, par désorption thermique de CO dans le cas d'un alliage $\text{Cu}_{85}\text{Pd}_{15}(110)$, que le plan terminal à 300K est pur cuivre. Newton *et al.* [26] le confirmeront par la suite par diffraction d'ions de basse énergie (LEIS) et photoémission de rayons X (XPS) sur le même type de cristal $\text{Cu}_{85}\text{Pd}_{15}(110)$.

Ces études précédentes nous donnent une bonne indication qu'une face (100) du cristal $\text{Cu}_{83}\text{Pd}_{17}$ que nous avons étudié aurait, dans l'état ordonné, un plan terminal pur cuivre. Le volume se composerait ensuite alternativement de plan Cu-Pd puis pur Cu. Ceci l'oppose au cas du Cu_3Au pour lequel le plan terminal de plus faible énergie est le plan mixte. Ce point est une autre différence entre les deux alliages modèles Cu_3Au et $\text{Cu}_{83}\text{Pd}_{17}$.

IV - Les surfaces vicinales

Ce paragraphe est consacré à la description des faces vicinales du point de vue de leurs structures et de leurs particularités. Le premier paragraphe est une représentation dans l'espace réel des deux types de monocristaux (Cu et $\text{Cu}_{83}\text{Pd}_{17}$) utilisés pour nos études. Nous ferons ensuite une rapide présentation de l'adsorption sur une face vicinale que nous avons aussi étudiée [6] (chapitre V).

1° Présentation générale

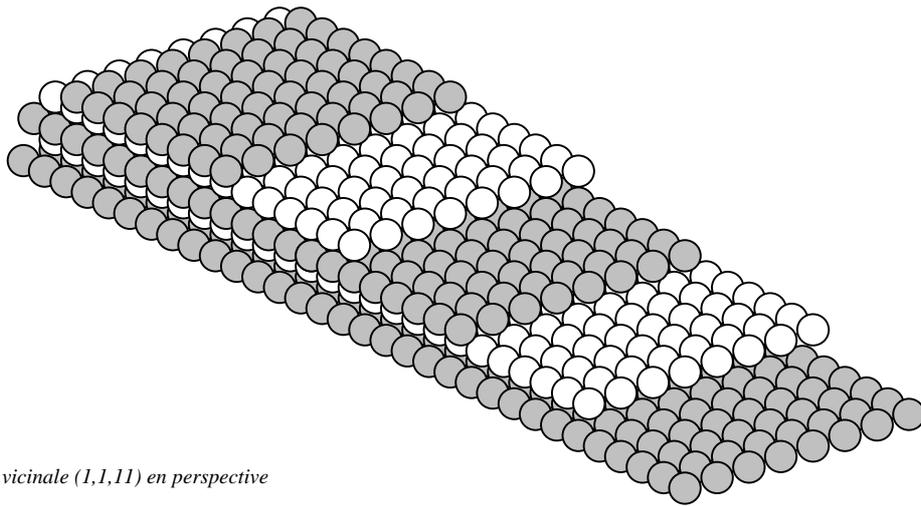
a) La coupe idéale de volume

De façon générale, une surface est obtenue en coupant toutes les liaisons entre deux plans cristallographiques adjacents de direction déterminée. La rupture de ces

liaisons modifie les forces agissant sur les atomes, et la structure des premiers plans de surface n'est pas forcément la même que celle des plans à l'intérieur du volume [28].

Afin de décrire l'arrangement des atomes en surface, on définit de nouvelles mailles bidimensionnelles caractérisant la position des atomes dans le premier plan de surface. Dans le cas de $\text{Cu}_3\text{Pd}(100)$, l'état désordonné présente une maille $p(1 \times 1)$ tandis que l'état ordonné fait apparaître une structure d'ordre chimique $c(2 \times 2)$.

Dans le cas d'une face vicinale, les surfaces sont obtenues en coupant le cristal selon un plan faisant un angle de quelques degrés avec un plan d'une face dense. Elles présentent une succession périodique de terrasses et de marches (Figure I-14). La densité des marches et des terrasses est fixée par l'angle de coupe. L'orientation des terrasses est identique à celle de la face dense.



Face vicinale (1,1,1) en perspective

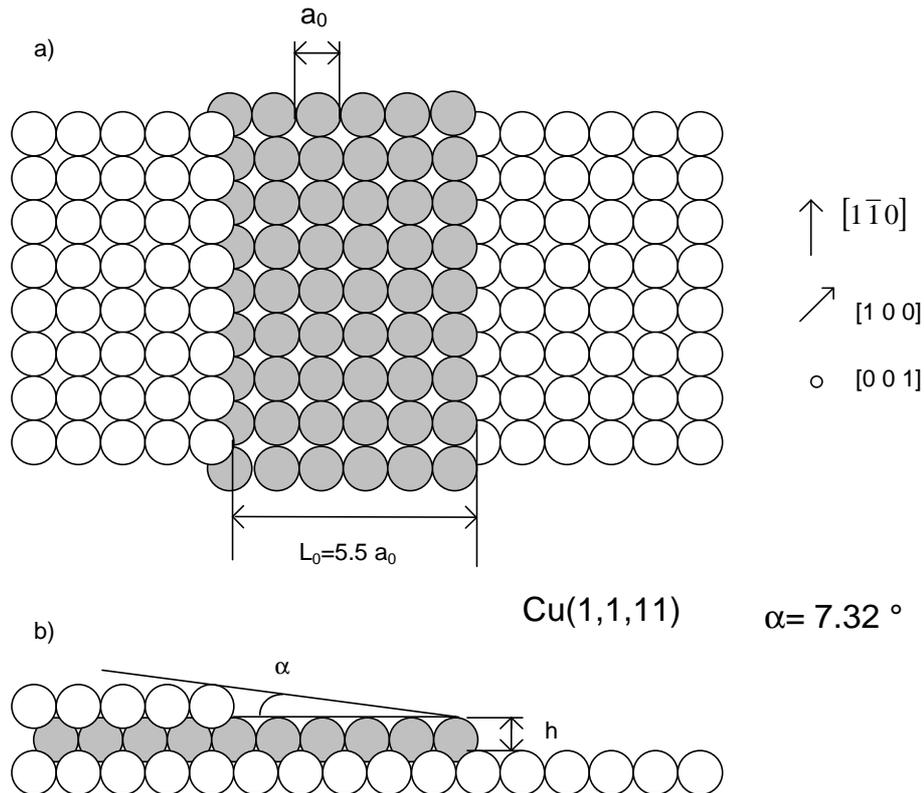


Figure I-14 Face vicinale (1,1,11) : a) vue de dessus, b) vue de profil.

La stabilité de ces faces vicinales, c'est-à-dire le fait qu'elles présentent une structure périodique, a été mise en évidence expérimentalement, notamment par diffraction d'hélium pour $n \leq 11$ [29]. Cette stabilité repose sur l'existence d'interactions répulsives entre marches. Les faces vicinales de type (11n) correspondent à une succession de terrasses (001), l'orientation des marches est selon la direction [110]. On note \mathbf{a} , le paramètre de maille du réseau cubique faces centrées, et a_0 le paramètre de maille de surface avec $a_0 = \frac{a}{\sqrt{2}}$. Les faces vicinales idéales de type (11n) correspondent à une succession de terrasses (001), séparées par des marches monoatomiques de hauteur $h = \frac{a_0}{\sqrt{2}}$ et distantes de $L = a_0 \sqrt{\frac{1}{2} + \left(\frac{n}{2}\right)^2}$ la largeur des terrasses est $L_0 = n \cdot a_0 / 2$. La relation entre l'angle de coupe et l'indice de la face est $\tan \alpha = \sqrt{2} / n$.

V - Choix de la face (1,1,11)

Notre choix s'est porté sur une orientation cristallographique (1,1,11). La coupe idéale de volume est décrite Figure I-14. Cette face présente un des meilleurs compromis entre une densité de marche suffisamment élevée et des largeurs de terrasse suffisamment grandes. Ce compromis est dicté par les techniques expérimentales employées : les marches doivent être suffisamment espacées pour être résolues en microscopie à effet tunnel ; leur densité doit être suffisante pour avoir un intervalle suffisant entre les pics de diffraction ($2\pi/L$) dans l'espace réciproque (diffraction de rayons X et d'atomes d'hélium).

Une face (1,1,11) présente :

- ◆ une distance entre marches $L=14,31 \text{ \AA}$.
- ◆ une hauteur de marches de : $h=1,8 \text{ \AA}$
- ◆ une largeur de terrasse de $5.5 a_0$ soit $L_0=14 \text{ \AA}$.

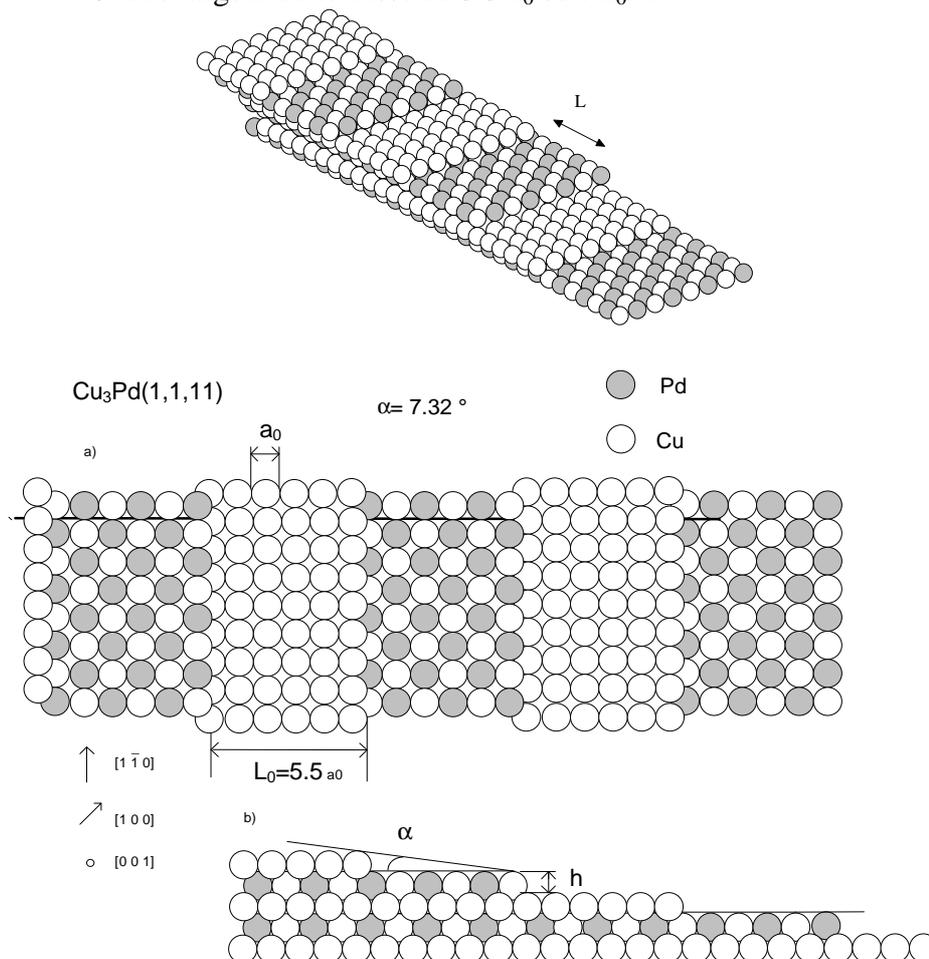


Figure I-15 Coupe idéale de volume selon un plan (1,1,11) de l'alliage Cu_3Pd .

Pour un alliage de type A_3B , les plans (001) étant successivement pur A et mixte AB, deux types de terrasses sont présentes pour la coupe idéale de volume. L'énergie de surface de ces terrasses étant différentes le système est à priori instable.

1° Adsorption sur les faces vicinales

a) généralités

En physique des surfaces, le terme d'adsorption signifie, dans la plupart des cas, l'accumulation à l'interface solide-vapeur d'atomes ou de molécules provenant de la vapeur. La grandeur la plus importante pour décrire ce phénomène est l'énergie de liaison de l'adsorbat, qui représente l'énergie créée lorsqu'un atome se colle à la surface. On classe les phénomènes d'adsorption en deux familles :

- ◆ La physisorption, qui correspond à de faibles énergies de liaison. Dans ce domaine, les interactions substrat-adsorbat sont dues principalement à des forces de Van der Waals.
- ◆ La chimisorption, qui correspond à de fortes énergies de liaison; celle-ci est très similaire à une liaison chimique.

Les adsorbats peuvent être mobiles ou immobiles. On caractérise un adsorbat immobile par la géométrie locale et l'ordre à grande distance. Dans le cas d'un ordre à grande distance, il peut y avoir formation d'une simple surcouche ordonnée commensurable ou incommensurable avec le substrat. Pour de faibles taux de couverture, l'adsorption peut être dispersée (interaction répulsive) ou en îlots (interaction attractive).

La reconstruction d'une surface provoquée par une adsorption est un phénomène très courant. De petits atomes comme le C, N, O et S sont très réactifs avec une surface métallique et forment des surstructures composées. Celles-ci peuvent influencer la morphologie d'une face vicinale [30], mais également avoir un effet plus dramatique de facettage de la surface. On trouve des exemples de facettage dans le cas de l'adsorption d'oxygène sur Cu [31] ou sur Ag [32] ou par la déposition d'un admétal [33].

b) Adsorption avec formation d'un alliage de surface

Les cas exposés au paragraphe précédent portaient sur la croissance d'éléments à faible miscibilité et dans le cas où aucune interdiffusion dans le substrat n'intervenait. Une autre situation plus complexe peut apparaître lorsque les composants d'un système bimétallique sont très miscibles et qu'il y a possibilité d'interdiffusion. Dans ce cas, des atomes du substrat et du dépôt peuvent s'échanger, ce qui conduit à la formation d'un alliage dont la composition et la structure cristallographique varient en fonction de la température de recuit.

En 1968, P.W. Palmberg *et al.* [34] observent les premiers, un alliage ordonné après dépôt d'au sur Cu(100). Récemment, un nombre important de systèmes métal sur métal qui forment un alliage ordonné ont été étudiés. Les dépôts de 0.5 ML d' Au [35], Pd [36], ou Mn [37] sur Cu(100) forment des alliages de surface reconstruits $c(2 \times 2)$. Dans ces systèmes, la première couche est composée à 50-50% du mélange de l'adsorbat et du Cu. Dans notre étude de Pb/Cu(1,1,1) [6], nous avons observé un phénomène intéressant : les deux composés sont immiscibles en volume et pourtant si le dépôt est recuit à suffisamment haute température un alliage se forme dans la première couche de surface.

*Dans le chapitre IV, nous étudierons plus en détail le système Pd/Cu(1,1,1).
Etude que nous ferons précéder d'une analyse bibliographique.*

BIBLIOGRAPHIE

- [1] C. Ricolleau , thèse de l'université Paris IV (1993).
- [2] CT Campbell, Ann Rev Phys Chem 41, 775 (1990); E Bauer in : The chemical physics of solid surfaces et heterogeneous catalysis Vol.3 Part B ch1(Elsevier Amsterdam 1984).
- [3] E Bauer : Dynamics processes at solid surfaces, vol3 (Elsevier, Amsterdam, 1981).
- [4] G.A Attard et D.A. Kin, Surf Sci 188, 587(1987); 22, 360 (1989).
- [5] C. Nagl, E. Platzgummer, M. Schmid et P. Varga Phys. Rev. Lett. 75, 16, 2976 (1995).
- [6] S. GoPPER, L. Barbier et B. Salanon Surf. Sci. 36, 499 (1996).
- [7] A. G. Khatchaturian Prog. Mater Sci. 22, 1 (1978).
- [8] L.D Landau, E. Lifschitz, Physique statistique tome 5 ed. Mir Moscou (1968).
- [9] J.W. Cahn et S.M. Allen J. de phys. Colloque C-7 54 (1977).
- [10] Ch. Ricolleau, A. Loiseau, F. Ducastelle, R. Caudron Phys. Rev. Lett. 68, 3479 (1992).
- [11] H. Dosh, L. Mailänder, A. Lied, J. Peisl, F. Grey, R.L. Johnson et S. Krummacher Phys. Rev. Lett. 2382 (1988).
- [12] Pluis B., Frenkel D. et Van der Veen J.F. Surf. Sci. 239, 282 (1990).
- [13] H. Dosch Critical Phenomena at Surfaces et Interfaces Springer Tracts in Modern Physics v126 Ed. Springer Verlag (1992).
- [14] S.M. Allen, J.W Cahn Acta Metall. 27,1085 (1979).
- [15] G.E. Poquette, D.E. Mikkola, Trans TMS-AIME 743 (1969).
- [16] D.E. Mikkola, K.B. Rundman, Scripta Met. 1095 (1972).
- [17] S.E Nagler, R.F Shannon et C. R. Harkless Phys Rev. Lett 61, 718 (1988).
- [18] R.F Shannon, Jr Stephen, E. Nagler, C. R. Harkless et R. M. Nicklow. Rev. B 46, 40(1992).
- [19] L. Potez, A. Loiseau Inter. Sci. 2, 91 (1994).
- [20] C. Leroux, A. Loiseau, M.C. Cadeville, D. Broddin et G. Van Tendeloo J.Phys. Condenc. Matter 2, 3479(1990).
- [21] T.M Buck, G.H. Wheatley, L. Marchut, Phys. Rev. Lett. 51, 43 (1983).
- [22] D. Sonderiker, F. Jona, V.L. Moruzzi et P.M. Marcus Solid State Commum 53, 175 (1985) ; D. Sonderiker, F. Jona et P.M. Marcus Phys. Rev. B 33, 900 (1986).

- [23] D. Sonderiker, F. Jona et P.M. Marcus Phys. Rev. B 34, 6775 (1986).
- [24] A. Atrei, U. Bardi, G. Rovida, M. Torrini, E. Zanazzi, et P.N. Ross Phys. Rev B 46, 1649 (1992).
- [25] D.J. Holmes , D.A. King et C.J. Barnes Surf Sci. 227, 179 (1990).
- [26] M.A. Newton, S.M. Francis, Y. Li, D. Law et M. Bowker Surf. Sci 259, 45 (1991).
- [27] A. Atrei, L. Pedocchi, U. Bardi, G. Rovida, M. Torrini, E. Zanazzi, M.A. Van Hove et P.N. Ross Surf. Sci. 26, 164 (1992).
- [28] MC Desjonqueres, S. Spanjaard Concept in surface physics SpringerVerlag.
- [29] F. Fabre, B. Salanon et J. Lapujoulade Solid. State Comm. 64, 1125 (1987).
- [30] L. Masson, L. Barbier, J. Cousty, B. Salanon Surf Sci 338, 60 (1995).
- [31] Thèse de l'université Paris 6 de B. Loisel (1989).
- [32] J.S. Ozcomert, W.W. Pai, N.C. Bartelt et J.E. Reutt-Robey Phys. Rev. Lett. 72, 258 (1994).
- [33] T.E Madey, J. Guan, C-H Nien, et R.A. Campbell, Surf Rev Lett, submitted.
- [34] P.W. Palmberg et T.N. Rhodin, J Chem. Phys. 49, 134 (1968).
- [35] S.H. Lu, Z.Q. Wang, S.C Wu, C.K.C Lok, J Quinn, Y.S. Li, D. Tian, F. Jona et P.M. Marcus Phys Rev B 37, 4296 (1988).
- [36] S.C. Wu, S.H. Lu, Z.Q. Wang, C.K.C. Lok, J. Quinn, Y.S. Li, D. Tian et F. Jona Phys. Rev B 38, 5363 (1988).
- [37] M. Wuttig, C.C Knight, T. Flores, et Y. Gauthier, Surf Sci 29, 2189 (1993).

Chapitre II:

Les Techniques expérimentales

Les différents aspects étudiés sur les faces vicinales d'alliages ordonnés, comme l'ordre chimique ou la morphologie de surface, ont nécessité l'utilisation de plusieurs techniques. Ces techniques sont successivement présentées de façon concise dans ce chapitre. Il faut remarquer que nous utiliserons les notations usuelles associées à chaque technique.

I - Les techniques expérimentales annexes

L'étude d'une surface (2D) ou du volume (3D) nécessite d'utiliser des techniques bien spécifiques. La difficulté vient du fait que les différents outils (microscopie, diffraction, ...) ne peuvent fournir à la fois des informations sur le volume (ordre chimique de volume) et sur la surface (ordre morphologique et chimique) de façon indépendante. Il faut utiliser plusieurs techniques complémentaires. Afin d'obtenir les renseignements sur la structure de la surface, nous avons associé la diffraction d'hélium et la microscopie tunnel (STM) qui apportent les informations sur la morphologie et sur l'ordre chimique dans les plans de surfaces. Nous avons ensuite complété notre étude en utilisant la diffraction de rayons X. Associée au deux précédentes techniques, elle nous a permis d'étudier le couplage entre le comportement de l'ordre chimique et la structure des marches.

a) Ultra-vide

L'étude d'une surface propre nécessite de travailler sous ultra-vide. Ceci est nécessaire pour conserver la surface propre durant un temps raisonnable d'observation.

Après chaque remise à l'air d'une enceinte ultra-vide, on doit procéder à un étuvage à 170°C pendant 48 heures. L'atmosphère résiduelle en fin d'opération contient essentiellement: H₂, CH₄, CO, CO₂ et de la vapeur d'eau, détectés au spectromètre de masse. La pression de base, après étuvage de l'enceinte, doit atteindre $\sim 10^{-10}$ torr.

b) Préparation d'échantillon

Pour notre étude, il a fallu élaborer un barreau monocristallin de l'alliage Cu₈₃Pd₁₇. Il s'agit d'un problème délicat. En effet, il est nécessaire d'obtenir un barreau homogène chimiquement et sans défauts cristallographique. Différents barreaux ont été élaborés à l'ONERA. Leur composition ainsi que leur cristallinité ont été vérifiées jusqu'à l'obtention d'un barreau parfait de diamètre=10mm. Le monocristal est ensuite orienté de façon très précise ($< 0.1^\circ$) par diffraction de rayons X sur une tête

goniométrique selon la méthode de Lauë. Puis il est découpé par électroérosion. Après découpe, les échantillons de cuivre-palladium se présentent sous la forme de pastilles de 2mm d'épaisseur et de 30 à 40 mm² de surface. L'échantillon est alors poli mécaniquement à l'aide de disques abrasifs de différentes rugosités, de 30 µm à 1µm. La qualité du polissage est contrôlé par microscopie optique. Ce polissage crée une zone écrouie sur la surface qu'il faut éliminer par un polissage électrolytique. Cette technique est décrite dans l'Annexe A. Une mesure préalable des caractéristiques intensité-potentiel de l'échantillon dans une solution acide acétique-acide nitrique détermine les conditions optimales de polissage. Le résultat final donne une surface parfaitement polie avec une précision d'orientation vérifiée par diffraction X en Laue et confirmée de façon très précise lors de nos expériences à l'ESRF (<0.15°). L'échantillon est ensuite fixé sur un porte échantillon que l'on introduit dans l'enceinte sous ultravide.

La préparation de l'échantillon est identique dans toutes les chambres ultra-vides utilisées. La technique standard pour l'étude des surfaces est :

- ◆ Bombardement par des ions Argon* durant 1 heure ($I_{\text{filament}}=3\text{A}$, $I_{\text{émission e}^-}=4\text{ mA}$, $I_{\text{reçu par l'échantillon Ar}^+}=10\text{ }\mu\text{A}$, $E_{\text{Ar}^+}=400\text{eV}$)
- ◆ Recuit de mise à l'équilibre (~ 600°C) :
 - 1) Restauration de la stoechiométrie: Le coefficient d'abrasion est plus important pour les atomes de cuivre que pour ceux de palladium, ce qui a pour effet de modifier la stoechiométrie en surface . Nous avons contrôlé (par spectrométrie Auger) que vers 300°C, le Pd en excès en surface commence à se dissoudre en volume. Par diffusion pendant un recuit, la surface retrouve ainsi sa stoechiométrie initiale. Pour éviter une dérive de la composition de surface par bombardement successifs, l'échantillon doit être recuit entre 500 et 600°C.
 - 2) Restauration de l'ordre du réseau de marches : Le bombardement dure en moyenne une heure. Le réseau bien ordonné de marches est totalement détruit lors bombardement. Il est alors obligatoirement suivi d'un recuit long permettant de reconstruire le réseau de marches.

* L'argon est un gaz rare qui à T>Tambiante a un coefficient de collage très faible .

- 3) Recuit de mise en ordre chimique : Après chaque bombardement, l'échantillon est chauffé au delà de T_c pendant 15 mn (restauration de la stoechiométrie) et est donc complètement désordonné chimiquement. La température est ensuite abaissée en deçà de T_c pour l'ordonner. Les recuits s'effectuent à une température proche de la température de transition ordre-désordre afin d'avoir la plus grande vitesse de mise en ordre de volume.

Il faut tout de même plusieurs heures (~24h) de recuit pour avoir un cristal parfaitement ordonné en volume et une surface bien reconstruite. Les expériences de microscopie tunnel ont montré que la surface conservait un très bon état de propreté pendant plusieurs jours.

La calibration de la température de l'échantillon a été un problème important dans nos différentes études. Les mesures par thermocouple des températures ont été calibrées in-situ sur l'observation de la transition ordre ($L1_2$)- désordre (A1) de l'alliage (disparition d'un pic de Bragg de surstructure à T_c en diffraction de rayons X ou disparition de l'ordre $c(2 \times 2)$ en diffraction d'électrons lents). Sur chaque dispositif expérimental le chaîne de mesure de température a été optimisée (correction de température ambiante, plusieurs points de mesures autour de l'échantillon, asservissement PID rapide...).

c) Diffraction d'électrons lents - Spectroscopie d'électrons Auger

L'étude des surfaces nécessite un contrôle très précis de la "qualité" du plan terminal de l'échantillon. Les différents bâtis sont équipés de deux techniques de contrôles :

- ◆ Une analyse de la chimie de surface avec la spectrométrie par électrons Auger (AES),
- ◆ Un diffractomètre d'électrons lents (DEL) qui offre la possibilité de contrôler l'état d'ordre de surface, y compris en température. Cette méthode couplée à une analyse Auger, nous a aussi servi à calibrer la quantité de métal déposé dans notre étude de Pd / Cu(1,1,11) du chapitre V.

d) Evaporateur de palladium

Lors de l'étude Pd/Cu, le dépôt de palladium a été fait par effusion en phase gazeuse, à l'aide d'une cellule d'évaporation de type Knüdsen. La température de fonctionnement de la cellule doit être suffisamment élevée pour obtenir une vitesse de dépôt minimum (2MC/heure) raisonnable compte tenu de la faible tension de vapeur du Pd. De plus, des précautions doivent être prises (construction en matériaux réfractaires W, Mo, Ta, dégazage poussé en début d'expérience) pour éviter la contamination par des impuretés.

II - La microscopie par effet tunnel -STM-

intérêt : Sensibilité morphologique et chimique du plan de surface

1° Généralités

L'effet tunnel est l'une des conséquences fondamentales de la Mécanique Quantique. Il intervient chaque fois que, dans l'espace des configurations d'un système, deux régions classiquement permises sont séparées par une région classiquement interdite (barrière de potentiel suffisamment basse et mince).

Bien que théoriquement connu dès 1930, l'effet tunnel pour les électrons n'a été mis en évidence que trente ans plus tard à travers un matériau isolant (Esaki 1957, I.Giaver 1960). Il faut attendre 1982 pour que la mesure convaincante d'un courant tunnel dans le vide soit réalisée par G.Binnig, H.Rohrer, CH.Gerber [1,2], donnant ainsi naissance à la microscopie par effet tunnel. La raison de ces délais tient principalement aux difficultés technologiques considérables que posent la stabilisation de deux électrodes à quelques angströms l'une de l'autre.

C'est la publication de la reconstruction 7×7 de la face (1 1 1) du silicium à l'échelle atomique qui a réellement convaincu la communauté scientifique des possibilités de cette technique. Le succès de ce nouveau type de microscope est alors rapide : les travaux de G.Binnig et H.Rohrer sont récompensés en 1986 par le prix Nobel. En 1987, un premier microscope est commercialisé.

La microscopie par effet tunnel occupe aujourd'hui une place importante dans le domaine de la science des surfaces. Son succès réside dans l'originalité de l'information qu'elle fournit, à savoir la caractérisation dans l'espace direct et à une échelle nanométrique voire atomique de surfaces conductrices ou semi-conductrices (dans l'ultra-vide, l'air ou un milieu liquide).

2° Principes de la microscopie par effet tunnel

a) L'effet tunnel

Pour la théorie classique, les électrons d'un solide se trouvent confinés à l'intérieur de ce dernier en raison d'une barrière de potentiel V à la surface (travail de sortie). Si deux conducteurs sont macroscopiquement éloignés l'un de l'autre, le vide qui les sépare constitue une barrière de potentiel infranchissable pour les électrons de conduction, et aucun courant ne peut la traverser. En réalité, on montre qu'un certain nombre d'électrons peuvent passer d'un solide à l'autre un solide, lorsque les deux conducteurs sont suffisamment proches l'un de l'autre, pour que les fonctions d'ondes des électrons, de part et d'autre du vide, commencent à se recouvrir. Il existe alors une probabilité non nulle pour qu'un électron soumis à une force électromotrice puisse traverser la barrière de potentiel. Tout ce passe comme si les électrons traversaient la barrière de potentiel par un "tunnel", sans la surmonter. Ce phénomène interdit par la mécanique classique a une probabilité non nulle en mécanique quantique.

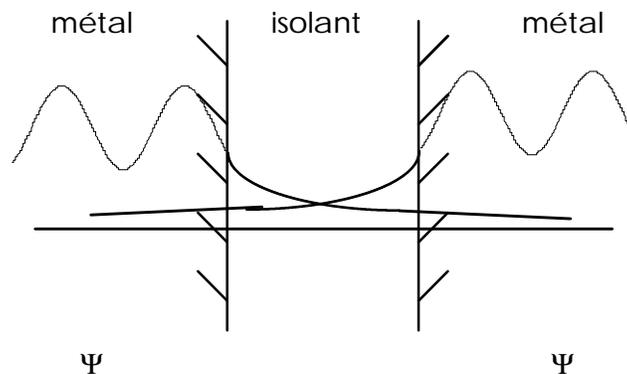


Figure II-1 principe de l'effet tunnel dans une jonction métal-isolant-métal ; allure des fonctions d'onde des états électroniques Ψ .

Pour une tension V_t , appliquée entre deux conducteurs séparés par une distance d , l'intensité I_t du courant tunnel circulant a été calculé par J.G. Simmons [3] dans un modèle simple d'électrons libres.

b) La microscopie à balayage à effet tunnel

Pour cette microscopie une pointe métallique très fine (généralement en tungstène) formant la sonde est approchée à quelques angströms de la surface de l'échantillon plan, qui forme la seconde électrode. Une différence de potentiel pointe-surface de quelques volts est appliquée.

La sensibilité de la microscopie tunnel vient de la dépendance exponentielle du courant I_t avec la distance à l'échantillon d qui lui donne une remarquable résolution.

$$I_t \propto V_t e^{-\kappa d} \quad (II-1)$$

Dans le cas idéal où l'extrémité de la pointe ne comporte que quelques atomes, l'effet tunnel est limité spatialement à une région de dimension atomique, d'où la résolution atomique observée latéralement.

Il existe deux modes opératoires d'imagerie tunnel (Figure II-2). Le premier (balayage à hauteur constante) consiste à balayer l'échantillon (directions X et Y) tout en maintenant la pointe à une hauteur moyenne (cote Z) constante. On cartographie la surface en courant tunnel $I_t(X,Y)$. Ce mode présente l'inconvénient de n'être utilisable que sur des surfaces très planes et pour des images de petites dimensions, la pointe pouvant accrocher une forte dénivellation. Le second mode opératoire (balayage à courant constant), le plus utilisé, consiste à asservir le mouvement de la pointe de telle sorte que le courant tunnel, donc la distance locale pointe-surface, soit constant. On cartographie la surface en cote $Z(X,Y)$. La difficulté est de mettre en œuvre un asservissement fiable et rapide de la pointe.

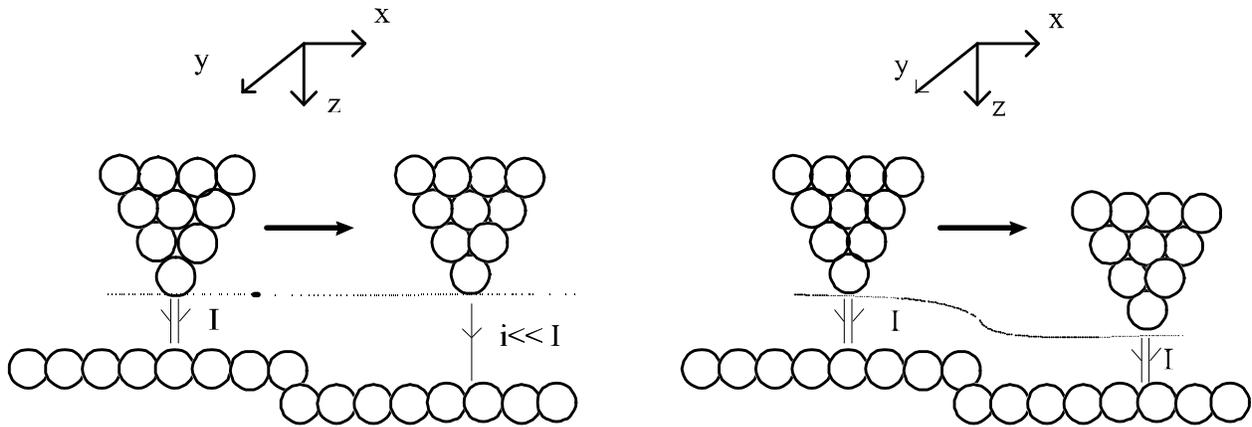


Figure II-2 illustration des 2 modes de déplacement de la pointe (déplacement $h=cte$ (figure gauche), déplacement à $I=cte$ (figure droite))

Outre ces modes dits topographiques, il existe une autre technique d'acquisition appelée spectroscopie tunnel. En enregistrant la spectre $I(V)$, il est possible de sonder les états électroniques de la surface. Ce mode d'acquisition, dont l'interprétation se révèle souvent complexe, notamment du fait de l'instabilité de la pointe, est souvent utilisé pour les semi-conducteurs.

3° Dispositif expérimental

a) Le microscope (OMICRON^â)

L'échantillon et la pointe sont disposés sur une plate-forme suspendue, sous ultravide. Le déplacement de la pointe dans les directions X,Y et Z est assuré par un trièdre de tubes en céramique piézo-électriques. Les tensions maximales que l'on peut appliquer à ces céramiques sont de ± 140 V, ce qui correspond à une fenêtre de positionnement de la pointe de $1,4 \mu\text{m} \times 1,4 \mu\text{m}$. L'aire maximale de balayage est de $2000 \text{ \AA} \times 2000 \text{ \AA}$. Les céramiques piézo-électriques sont sensibles à des variations de température et de tension qui se traduisent par des phénomènes de dilatation et de relaxation, provoquant une dérive de la position de la pointe au cours du temps. Il faut donc, après un chauffage ou une brutale variation de tension, attendre un certain temps la stabilisation des céramiques avant l'acquisition d'images, mais elle ne sera jamais

totale­ment négligeable au cours des expériences. L'effet de la dérive sera d'autant plus gênant que le temps d'acquisition d'une image sera grand.

L'échantillon est monté sur un moteur inertiel piézo-électrique qui assure son déplacement "macroscopique" dans les directions X et Z, avec un pas variant entre 50 nm et 250 nm et une fréquence ajustable.

b) Système anti-vibrations

La résolution du microscope dépend très fortement de la stabilité de la pointe par rapport à l'échantillon, donc de l'isolation du microscope vis-à-vis des vibrations internes et externes. Pour pouvoir mesurer des amplitudes de l'ordre du dixième d'angström, cette distance doit être stabilisée au moins à quelques centièmes d'angströms près. Les vibrations mécaniques externes sont des vibrations de basses fréquences (10~100 Hz) provenant de l'environnement. L'isolement vis-à-vis des vibrations est assuré par une suspension de la plate-forme support du microscope grâce à quatre ressorts (filtres de basse fréquence) fixés par l'intermédiaire de joints (filtres passe-bas). De plus, les oscillations de la plate forme sont amorties par des courants de Foucault dans des plaques de cuivre placées entre des aimants disposés en tore. Les vibrations internes sont dues aux modes de vibration propres des éléments constituant le microscope.

c) Equipement électronique

L'électronique de pilotage permet le balayage de la pointe dans les directions X et Y, par l'intermédiaire de rampes linéaires agissant sur des amplificateurs haute tension, tout en maintenant la distance pointe - échantillon constante -(c'est-à-dire le courant constant)-, grâce à une boucle d'asservissement.

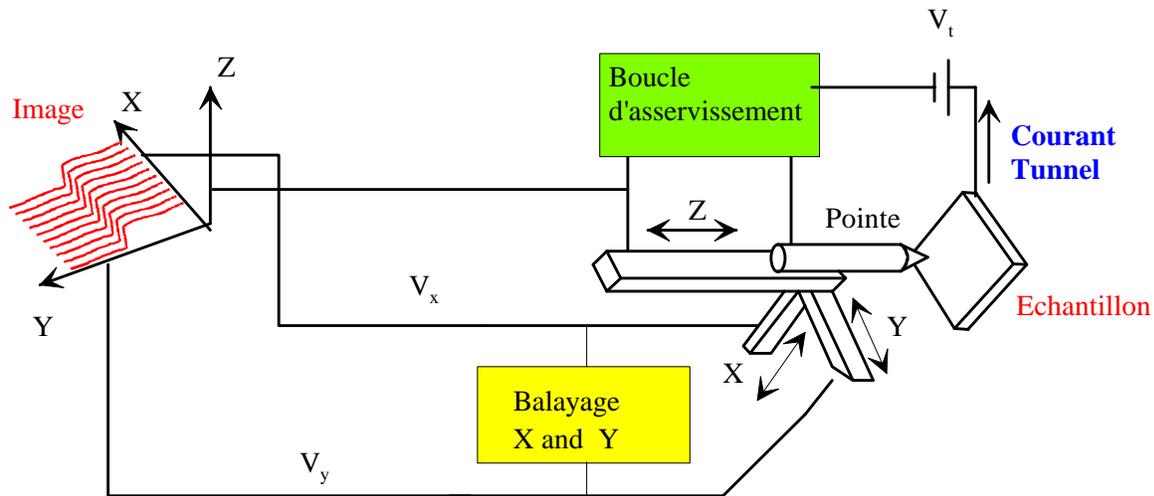


Figure II-3 Schéma simplifié de l'électronique de commande du STM.

Un amplificateur opérationnel, placé sous ultravide, convertit le courant tunnel mesuré en tension. Cette tension est ensuite comparée à une tension ajustable qui fixe le courant de référence. Le signal d'erreur est alors intégré avec une constante de temps ajustable qui entraîne, via un amplificateur haute tension, un déplacement vertical de la pointe. La rapidité de la réponse de la boucle d'asservissement dépend de la constante d'intégration. Pour une vitesse de balayage donnée, la valeur de cette constante doit être fixée, au cours de l'expérience, de façon à ce que l'on soit juste en dessous de la fréquence de résonance de la boucle.

Des convertisseurs analogique-numérique codent l'information $(Z(x,y))$ pour la stocker sur un support informatique.

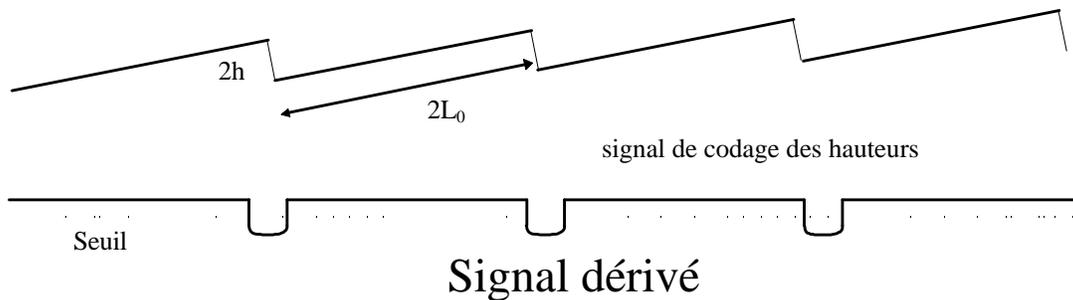
d) Interface informatique

L'ensemble de l'électronique est interfacé par un logiciel sous Unix. Le logiciel d'acquisition pilote le balayage de la pointe (dimensions de l'image, résolution par pixel, vitesse et angle de balayage...) et enregistre les variations de la tension appliquée à la céramique Z en chaque point. La taille maximale des fichiers images est de 1500 pixels \times 1500 pixels. La vitesse maximale de balayage est de 100 $\mu\text{s}/\text{pixel}$. Cette vitesse ne correspond pas au temps d'acquisition final de l'image car elle ne tient pas compte du temps de stockage des données en fin de chaque ligne. Le principal défaut de ce logiciel

est la pauvreté du traitement des images, d'où la nécessité de réaliser des logiciels d'analyse d'images spécifiques. La visualisation des images peut se faire selon les modes standards de représentation, à savoir par lignes de balayage, représentation en 2D par niveaux de gris, lignes de niveau ou visualisation 3D.

e) Traitement des images : dérivée

Le traitement numérique des images est fait sur un micro ordinateur de type Pc annexe. Dans le cas d'une face vicinale, les images ont été dérivées dans la direction x (direction perpendiculaire aux marches) pour obtenir une meilleure lisibilité et un meilleur contraste des marches atomiques. De cette manière, on accentue le relief en bord de marche par rapport aux terrasses de pente constante.



Après le calcul de la dérivée, on ajuste le niveau de gris pour la visualisation de l'image afin d'améliorer leur contraste. Les terrasses apparaissent en blanc et les bords de marche en noir. Ce traitement de l'image permet de repérer la position des crans sur les marches et la position d'origine des marches. Le réseau de marches est alors reconstitué numériquement. Cette technique de digitalisation permet de s'affranchir des effets de dérive thermique.

4° Autres dispositifs

L'aménagement de l'enceinte STM comporte outre un système de transfert des pointes et des échantillons (sas de transfert, cannes de translation, pince et carrousel rotatif de stockage), les dispositifs suivants :

- ◆ Un filament de chauffage permet par rayonnement thermique d'opérer des recuits de l'échantillon. La puissance de chauffage est contrôlée en intensité et en tension et peut être asservie sur la mesure de la température par un thermocouple.
- ◆ un canon à ions argon Ar^+ .
- ◆ un diffractomètre à électrons lents offre la possibilité de contrôler l'état de surface de l'échantillon, y compris à chaud, ce que ne permet pas le microscope. Dans notre étude, ceci a permis de localiser la température de transition ordre-désordre par la disparition de la surstructure d'ordre chimique.

III - Diffraction d'atomes d'Hélium

intérêt : sensible principalement à la morphologie de surface

1° Historique

Le phénomène de diffraction d'atomes par une surface cristalline a été mis en évidence pour la première fois par I. Estermann et O. Stern (1930) avec un faisceau d'Hélium rétrodiffusé par un cristal. Ces expériences ont confirmé l'hypothèse de De Broglie sur la nature ondulatoire des particules atomiques. Cependant, alors que la diffraction d'électrons mise en évidence quelques années plus tôt, allait avoir un succès rapide, le développement de la diffraction d'atome d'hélium (TEAS: **T**hermal **E**nergy **A**tom **S**cattering) après les premières observations a été très lent. Les raisons principales ont été l'impossibilité d'obtenir des surfaces suffisamment propres ainsi que les mauvaises performances des sources de faisceaux moléculaire à cette époque et jusqu'à la fin des années 60. En l'occurrence, les jets atomiques effusifs donnaient des faisceaux largement non-monochromatiques. Un sélecteur de vitesse rajouté à la collimation nécessaire pour avoir un faisceau fin sur la surface ne laissait qu'une intensité presque inutilisable. Le véritable essor de la TEAS apparaît au début des années 70, avec l'obtention par Tendulkar, Stickney (1971) des premiers pics de diffractions autres que le spéculaire sur une surface métallique. Profitant du développement des techniques du vide et de l'utilisation de jet supersonique, l'intensité du faisceau et sa monochromaticité furent simultanément améliorés de plusieurs ordres de grandeur. Dès cette période, la diffraction par jet moléculaire, longtemps étudiée pour l'interaction gaz-surface, évolua

en véritable outil d'analyse des surfaces (observations de reconstructions [4], transitions de phase [5] [6], ...).

2° Généralités

Du fait de la nature ondulatoire de la matière, un faisceau d'atomes est réfléchi sur une surface périodique dans des directions discrètes, conduisant à un spectre de diffraction, pourvu que la longueur d'onde λ associée au faisceau soit du même ordre de grandeur que le pas a du réseau de la surface (le régime classique correspond à $\lambda \ll a$). Les atomes d'hélium sont peu énergétiques, et sont réfléchis à une distance où la corrugation du potentiel d'interaction hélium-surface de faces denses de métaux est très faible. La diffraction d'atomes d'hélium ne permet donc pas de "voir" les atomes, mais seulement les grandes structures comme les marches. Au contraire, la diffraction d'électrons lents permet d'observer facilement la périodicité atomique car les électrons sont sensibles à cette corrugation. Pour des faibles énergies du faisceau, dans le domaine thermique, le point de rebroussement des particules est à quelques angströms de la surface, ce qui permet une analyse exclusive, non destructrice de la surface.

L'hélium a été préféré à d'autres atomes ou molécules (signalés entre parenthèses dans ce qui suit) pour plusieurs raisons :

- ◆ c'est un gaz rare, ce qui permet de s'affranchir des problèmes de collage sur la surface (H_2);
- ◆ sa faible masse atomique conduit, pour une énergie thermique, à une longueur d'onde $\lambda = \frac{h}{\sqrt{2mE}}$ de l'ordre de l'angström (Ar, Xe);
- ◆ sa faible polarisabilité limite la formation d'agrégats dans le jet (Ne);
- ◆ sa structure atomique évite les problèmes d'excitation dans des états vibrationnels ou rotationnels liés aux molécules (H_2).

Le spectre de rétrodiffusion des atomes se compose d'une série de pics de diffraction et d'un fond diffus correspondant à la diffusion inélastique sur les défauts du réseau de surface. La position des pics correspond aux conditions cinématiques d'interférences constructives, imposées par la périodicité de la surface, pour la diffraction élastique (relation de Bragg).

3° Dispositif expérimental

a) L'enceinte Ultra-vide

Le dispositif Ramses 1 (Figure II-4) consiste en une enceinte à ultra-vide en acier inoxydable (diamètre: 1.2m; hauteur: 0.8m) reliée à deux pompes à piège cryogénique, équipées d'un sublimateur de titane et relayées par deux pompes turbo moléculaires de gros débit: 2000 l/s. Vient ensuite, dans le groupe de pompage, une pompe à diffusion d'huile DI 100 et une pompe primaire à palette au dernier étage de pompage. Ce système complexe de pompage, à fort débit pour l'He, permet d'atteindre la pression résiduelle de 3.10^{-11} Torr et de maintenir une pression de $\sim 10^{-10}$ Torr lors de l'injection du jet d'hélium.

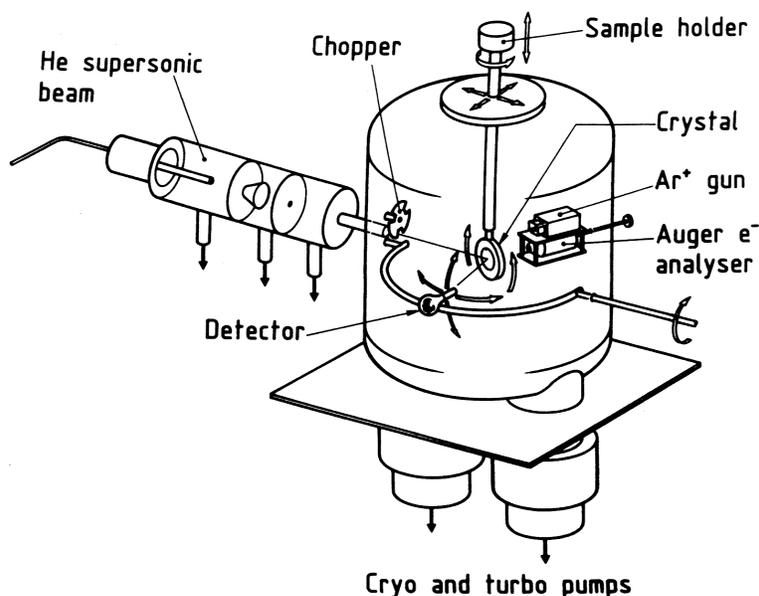


Figure II-4 diffractomètre d'hélium Ramses I

La grande taille de l'enceinte permet d'avoir un détecteur à haute résolution spatiale tournant autour de l'échantillon. Cette liberté de mouvement donne accès à pratiquement toutes les conditions cinématiques de diffraction.

b) Faisceau d'hélium

Un gaz d'une grande pureté, sous pression (quelques bars), subit une détente supersonique à travers une tuyère fine (diamètre 100 μm). La partie axiale du jet monocinétique est ensuite extraite à l'aide d'un diaphragme de forme conique, appelé écorceur. La chambre de détente est maintenue sous vide par 2 pompes roots à fort débit (500 l/s $P \approx 0.5$ mbar). Le faisceau est ensuite collimaté à l'aide d'un second diaphragme avant de pénétrer dans l'enceinte principale. L'intensité du jet est optimisée en réglant la distance tuyère - écorceur et la pression du gaz avant détente.

L'énergie du jet est directement reliée à la température du gaz avant la détente. Un jet d'hélium à température ambiante correspond à une énergie $E_i = 63$ meV (vecteur d'onde $k_i = 10.98 \text{ \AA}^{-1}$). Une circulation d'azote liquide permet d'abaisser la température à 100 K, d'où $E_i = 21$ meV et $k_i = 6.34 \text{ \AA}^{-1}$.

4° Porte échantillon et détecteur

Le porte échantillon assure une rotation azimutale et polaire du cristal, ce qui permet de faire varier les conditions d'incidence du jet. L'échantillon peut être chauffé jusqu'à son point de fusion grâce à un bombardement d'électrons ou refroidi à 100 K, par l'intermédiaire d'un circuit de refroidissement à azote liquide. La température du cristal est contrôlée à l'aide d'un thermocouple soudé au bord de la face étudiée de l'échantillon.

Le système de détection des atomes d'hélium diffusés est monté sur un rail circulaire permettant des rotations dans et hors du plan d'incidence du jet. Le détecteur est une jauge à ionisation enfermée dans un tube de cuivre, avec comme ouverture un capillaire de $\varnothing 0.3$ mm. De cette façon, on obtient un effet de stagnation de l'hélium

dans le détecteur avec une constante de temps de 300ms. Afin d'améliorer le rapport signal sur bruit (fluctuations de la pression de base dans l'enceinte, bruit électronique), le faisceau incident est modulé par un hacheur mécanique, situé à l'intérieur de l'enceinte. Un amplificateur à détection synchrone, accordé sur la fréquence du hacheur, recueille le signal du détecteur et permet de mesurer des flux inférieurs à 10^{-5} fois le flux incident.

5° Diffraction par une surface vicinale

Une face vicinale parfaite (1,1,n), d'indice n élevé se présente comme une succession périodique de terrasses plates (0,0,1) séparées par des marches (cf Chapitre I). Une face (0,0,1) est faiblement corruguée et réfléchit spéculairement le faisceau d'hélium.

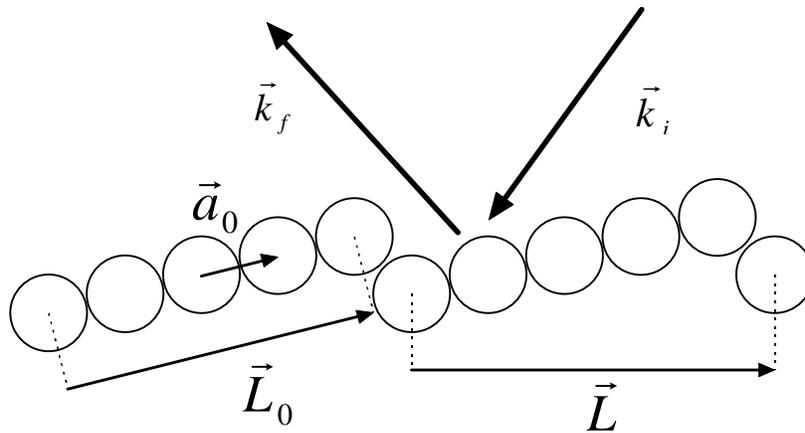


Figure II-5 Diffraction sur une surface simples marches.

On peut alors décrire, de façon approchée, la diffraction par une face vicinale en considérant uniquement les réflexions sur les terrasses. Considérons une seule terrasse de largeur L_0 (soit N atomes $[0..N-1]$). L'onde diffusée sur une maille élémentaire de terrasse à la position $n\vec{a}_0$ a pour forme : ($\Delta\vec{k} = \vec{k}_f - \vec{k}_i =$ transfert de moment)

$$A_{atome} = A_0 \cdot e^{i\Delta\vec{k} \cdot n\vec{a}_0}$$

L'amplitude diffusée sur une terrasse limitée de largeur $\vec{L}_0 = N \cdot \vec{a}_0$, s'écrit :

$$A(\Delta\vec{k}_{//}) = \sum_{n=0}^{N-1} A_0 \cdot e^{i\Delta\vec{k} \cdot n\vec{a}_0} = A_0 \frac{1 - e^{i\Delta\vec{k} \cdot N\vec{a}_0}}{1 - e^{i\Delta\vec{k} \cdot \vec{a}_0}}$$

$$A_{terrasse} = A_0 \frac{1 - e^{i\Delta\vec{k} \cdot \vec{L}_0}}{1 - e^{i\Delta\vec{k} \cdot \vec{a}_0}}$$

L'onde diffractée sur toute la surface résulte des contributions de toutes les terrasses. Pour une face vicinale parfaitement ordonnée, les terrasses séparées d'une distance \vec{L} sont toutes identiques :

$$A_{surface} = \sum_{p=-\infty}^{p=+\infty} A_{terrasse} \cdot e^{i\Delta\vec{k} \cdot p\vec{L}} = A_0 \sum_{p=-\infty}^{+\infty} \frac{1 - e^{i\Delta\vec{k} \cdot \vec{L}_0}}{1 - e^{i\Delta\vec{k} \cdot \vec{a}_0}} \cdot e^{i\Delta\vec{k} \cdot p\vec{L}}$$

L'intensité de l'onde diffractée est le carré du module de l'amplitude. On rappelle :

$$\sum_{m=-\infty}^{m=+\infty} e^{imx} = \sum_{p=-\infty}^{p=+\infty} \mathbf{d}(x - 2pp) \text{ où } \delta \text{ est la fonction de Dirac.}$$

$$\text{d'où : } I_{surface}(\Delta\vec{k}_{//}) = A_0^2 \left(\frac{\sin^2\left(\frac{\Delta\vec{k} \cdot \vec{L}_0}{2}\right)}{\sin^2\left(\frac{\Delta\vec{k} \cdot \vec{a}_0}{2}\right)} \right) \left(\sum_{p=-\infty}^{p=+\infty} \mathbf{d}(\Delta\vec{k} \cdot \vec{L} - 2pp) \right)$$

(II-2)

Le dernier facteur, dans l'expression (II-2), définit une série de pics (peigne de Dirac) séparés de $\frac{2\pi}{L}$ dans l'espace réciproque. Ils correspondent à la diffraction sur la structure périodique de la surface (facteur de structure). Les deux premiers facteurs modulent l'intensité de ces pics. Ils définissent une fonction enveloppe correspondant à

la diffusion sur le motif de la terrasse (facteur de forme du motif élémentaire terrasse+marche) (Figure II-6).

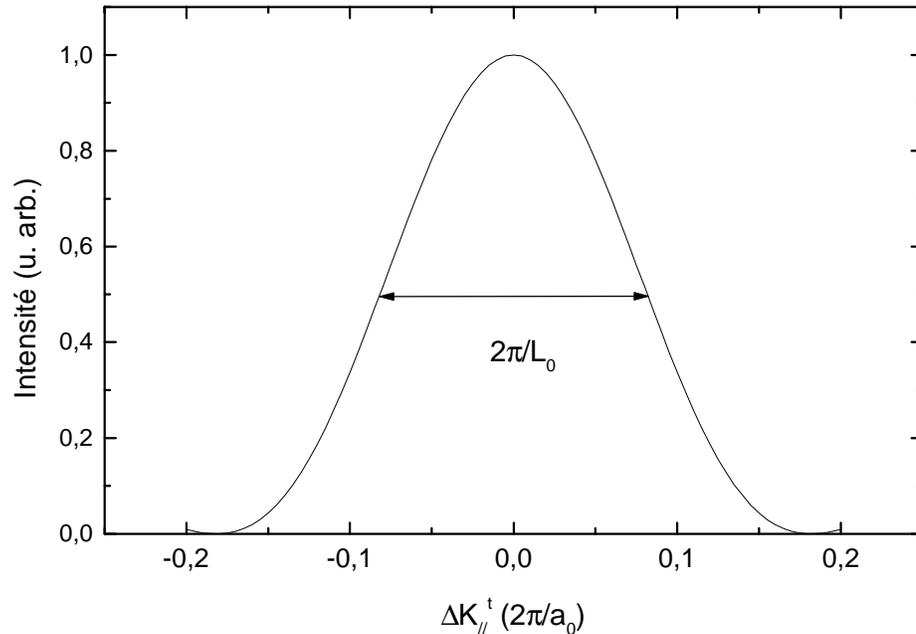


Figure II-6 Facteur de diffusion théorique d'une terrasse pour une surface vicinale constituée de terrasses de largeur L_0 .

Les terrasses n'étant pas parallèles à la surface moyenne de l'échantillon (angle de coupe), les vecteurs \vec{L} et \vec{L}_0 ne coïncident pas. On peut donc jouer sur l'angle d'incidence du jet d'hélium (vecteur d'onde \vec{k}_i) pour déplacer les pics de diffraction par rapport à cette fonction enveloppe.

On obtient alors 2 conditions particulières :

1) La position phase

$$\Delta\vec{k} \cdot \vec{a}_0 = 0, \quad (\text{maximum du facteur de forme})$$

(direction spéculaire aux terrasses)

$$\Delta\vec{k} \cdot \vec{L} = 2 \cdot n\mathbf{p} \text{ (relation de Bragg)}$$

Sachant que $\vec{L} = \vec{L}_0 + \vec{h} = N \cdot \vec{a}_0 + \vec{h}$, on obtient

$$\Delta\vec{k} \cdot \vec{L} = \Delta\vec{k} \cdot \vec{h} = 2n\mathbf{p}$$

Pour cette condition d'incidence, les ondes associées aux atomes d'hélium diffusés par 2 terrasses adjacentes sont en phase. La surface est alors vue comme une surface plane. De plus la diffraction est insensible au désordre de bord de marches (déplacement multiple de \vec{a} , longueur d'un cran élémentaire en bord de marche).

2) La position non phase

$$\Delta\vec{k} \cdot \vec{a}_0 \neq 0$$

$$\Delta\vec{k} \cdot \vec{a}_0 = 2 \cdot (n+1)\mathbf{p} \text{ (position antiphase)}$$

$$\Delta\vec{k} \cdot \vec{L} = 2 \cdot n\mathbf{p}$$

L'intensité du pic décroît en suivant le facteur de forme (Figure II-6), la diffraction devient sensible au désordre de bords de marche. La corrélation entre marches fait que les pics de diffraction sont élargis [7].

6° Debye-Waller

Un cristal est le siège de vibrations thermiques que l'on décrit en terme de champ de phonons. Le faisceau d'hélium incident interagit avec lui et peut ainsi échanger des phonons avec le cristal. Au fur et à mesure que la température du cristal croît, le nombre d'annihilations et de créations de phonons augmente. Ceci provoque une diminution de l'intensité élastique recueillie dans les différents pics de diffraction par rapport à celle d'un cristal au repos, sans vibration thermique.

On exprime l'atténuation thermique des pics par :

$$I(T) = I(T = 0K) \cdot F_{DW}(T)$$

où $F_{DW}(T)$ est le facteur de Debye-Waller, par analogie avec la théorie de l'atténuation thermique pour les rayons X :

$$F_{DW}(T) \approx e^{-a \cdot W(T)}$$

où $W(T) = \langle (\Delta \vec{k} \cdot \vec{u}_n)^2 \rangle_T$ avec $\Delta \vec{k} = \vec{k}_f - \vec{k}_i$ le moment transféré lors de la collision et \vec{u}_n , le déplacement de l'atome n.

L'effet de la température provoque sur les pics de diffraction:

- ◆ Une diminution de l'intensité avec le terme $W(T)$ croissant;
- ◆ Pas d'altération de la forme du pic, en particulier pas d'élargissement.

En diffraction d'hélium, la mesure de l'atténuation thermique ne donne pas pour les hautes températures une loi parfaitement exponentielle. La légère déviation observée, est due à l'interaction hélium-surface où les effets de diffusion multiple sont importants. Le facteur de Debye-Waller peut alors s'exprimer par l'expression approchée :

$$F_{DW} = e^{-(A \cdot T + B \cdot T^2)}$$

Pour connaître le facteur de Debye-Waller pour d'autres pics et/ou pour d'autres incidences, il faut tenir compte de l'effet de potentiel de puit attractif que subit l'hélium près de la surface [8]. Connaissant ce facteur de Debye-Waller, les mesures d'intensité faites à une température T peuvent ainsi être corrigées de l'atténuation thermique.

7° Adsorption-Section efficace d'un adsorbé

L'intensité diffusée par une surface, en présence d'atomes adsorbés (défauts), est diminuée par la diffusion incohérente sur ces adsorbés. Cette perte d'intensité peut apporter des informations utiles sur la distribution de ces atomes et définit leur section efficace (Σ). La section efficace peut être vue comme l'aire associée à chaque adsorbé

qui participe à la diffusion des atomes d'hélium. Plus la valeur est importante, par exemple dans le cas d'atomes dispersés où la valeur est maximale, plus la perte d'intensité est forte. Lorsque les atomes se rassemblent en îlots ou s'adsorbent le long des bords de marches, les sections efficaces de chaque atome se recouvrent et on mesure alors une section efficace apparente réduite. En incidence rasante, le spectre de diffraction est largement dominé par le pic en phase avec le spéculaire aux terrasses. On peut alors, par la mesure de l'atténuation d'un seul pic connaître la diffusion incohérente provoquée par un adsorbat.

Différentes approches peuvent être employées pour interpréter l'atténuation en intensité du pic (I_0) en termes de section efficace pour l'hélium:

- ◆ Pour un faible taux de couverture (θ) et en considérant une distribution aléatoire de l'adsorbat:

$$I = I_0 \left[1 - \sum_{adsorbat} n_{substrat} q_{adsorbat} \right] \quad (II-3)$$

avec $\sum_{adsorbat}$ la section efficace d'un atome adsorbé.

- ◆ Dans le cas de taux de couvertures plus élevés et pour de larges sections efficaces :

Pour évaluer l'atténuation du pic pour des taux de couverture élevés, on utilise, d'après Comsa et al [9], une loi de type gaz de réseau évaluant la fraction de la surface non occupée (pour de larges sections efficaces ($\sum.n_{cu} \gg 1$) d'adsorbats)

$$\frac{I}{I_0} = (1 - q)^{\sum_{pd} . n_{cu}} \quad (II-4)$$

avec $\theta = n_{pd}/n_{cu} = 1$ à la monocouche (n_{cu} : nombre d'atomes du substrat Cu, n_{pd} nombre d'atomes adsorbés de Pd)

Pour un système avec un taux de couverture maximal $\theta=1/m$, l'expression de gaz de réseau (II-4) devient :

$$\frac{I}{I_0} = (1 - m\theta)^{\sum_{pd} n_{cu}/m}$$

(II-5)

Remarque: pour de faibles θ , les 3 formules (II-3) (II-4) (II-5) sont équivalentes à :

$$I = I_0[1 - \Sigma\theta]$$

(II-6)

IV - Diffraction de rayons X en incidence rasante

intérêt : sensible à la morphologie de surface et à l'ordre chimique de surface et de volume

La diffraction aussi bien de neutrons, d'électrons, d'atomes d'hélium que de rayons X, dont les longueurs d'onde sont de l'ordre de l'Angström, est une technique particulièrement bien adaptée à la détermination de la morphologie et de la structure d'un cristal. De toutes les techniques de diffraction, la diffraction de rayons X permet d'explorer à la fois la structure d'un cristal en volume mais également la structure de la surface. Mais la partie de l'intensité diffractée contenant l'information sur la surface est très faible comparée à celle des pics de Bragg de volume. Une source puissante de rayons X est donc indispensable pour rendre le signal de surface observable : le rayonnement synchrotron.

1° Dispositif expérimental à l'ESRF

a) Le rayonnement synchrotron

Lorsque la trajectoire de particules chargées rapides est déviée par un fort champ magnétique (accélération), elles émettent des ondes électromagnétiques appelées radiation synchrotron. Les particules utilisées sont des électrons ou des positrons de

haute énergie ultra relativistes ($E \approx$ quelques GeV) injectés dans un anneau de stockage et soumis à une forte accélération centripète dans les parties courbes de l'anneau. Le spectre électromagnétique émis s'étend de l'infrarouge jusqu'à plusieurs centaines de keV.

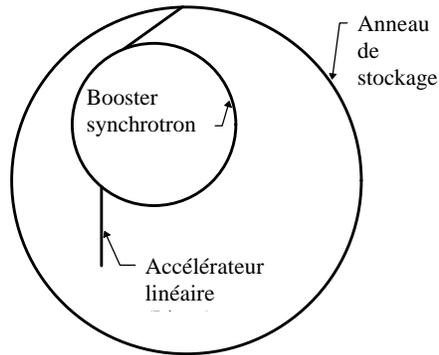


Figure II-7 Représentation schématique du synchrotron ESRF de Grenoble

La figure ci-dessus représente un schéma de l'accélérateur européen de Grenoble (ESRF). Les électrons sont tout d'abord accélérés jusqu'à 200 MeV dans un premier étage d'accélération qui constitue un accélérateur linéaire. Ensuite, ils sont injectés dans un booster synchrotron. Lorsque l'énergie des électrons atteint la valeur finale voulue (6 GeV), les particules sont transférées dans l'anneau de stockage. Dans cet anneau, le faisceau d'électron atteint une vitesse proche de celle de la lumière ($I=200$ mA). Une cavité radiofréquence permet d'accélérer les particules afin de compenser les pertes dues au rayonnement synchrotron. Le long de l'anneau, les éléments destinés à produire le rayonnement utile aux expériences sont soit des aimants de courbure, soit des éléments d'insertion (wiggler/onduleurs) qui permettent d'obtenir un rayonnement plus intense à l'énergie souhaitée.

Les deux principales caractéristiques de ce type de source pour notre expérience sont :

- ◆ Une très faible divergence du faisceau de photons dans le plan vertical (4.10^{-5} rad pour l'ESRF);
- ◆ Un faisceau polarisé linéairement dans le plan de l'orbite (plan horizontal).

Afin de profiter de ces deux caractéristiques, la surface de l'échantillon est orientée dans le plan vertical, dans le diffractomètre.

b) Dispositif expérimental (monochromateur, diffractomètre 6 cercles)

Au cours de notre étude, nous avons utilisé la ligne de lumière n°7 (ID3-BL7) dédiée à la physique des surfaces. La diffraction de photons X de surface demande un faisceau monochromatique. Le monochromateur de la ligne BL7 de l'ESRF utilise un double cristal Si(111) refroidi. Le diffractomètre utilisé est de type 6 cercles. Sa géométrie lui donne un grand nombre de degrés de liberté et lui permet d'aligner la surface par rapport au faisceau incident. De plus, elle permet d'atteindre presque tous les points de l'espace réciproque, jusqu'à des moments de transferts, perpendiculaire à la surface, élevés ($4,4 \text{ \AA}^{-1}$ à 16 keV).

1 - Définition des angles:

La première étape pour réaliser une expérience de diffraction est d'aligner correctement la surface de l'échantillon : par réflexion d'un faisceau laser, la normale à la surface du monocristal est alignée parallèlement à l'axe de rotation du diffractomètre. La précision est de l'ordre de quelques centièmes de degré (deux cercles sont utilisés à cet effet).

La géométrie de l'expérience est décrite dans l'espace direct (ou réel) et dans l'espace réciproque dans la Figure II-8.

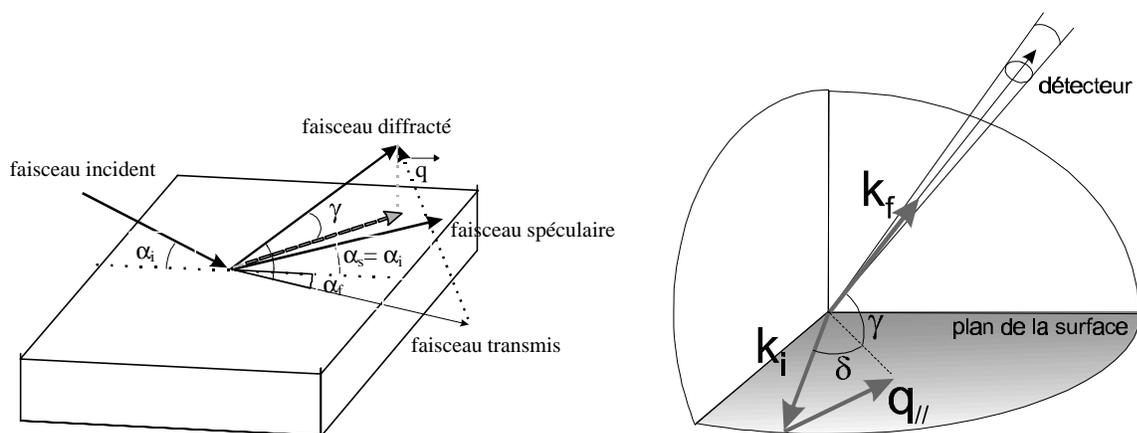


Figure II-8 géométrie d'une expérience de diffraction a) dans l'espace direct et b) dans l'espace réciproque.

Le faisceau diffracté fait un angle 2θ avec le faisceau incident. Cet angle est défini dans le plan contenant les vecteurs d'onde incident et diffracté. Il est plus simple de l'exprimer par sa projection dans le plan de la surface (δ) et par l'angle de sortie (γ).

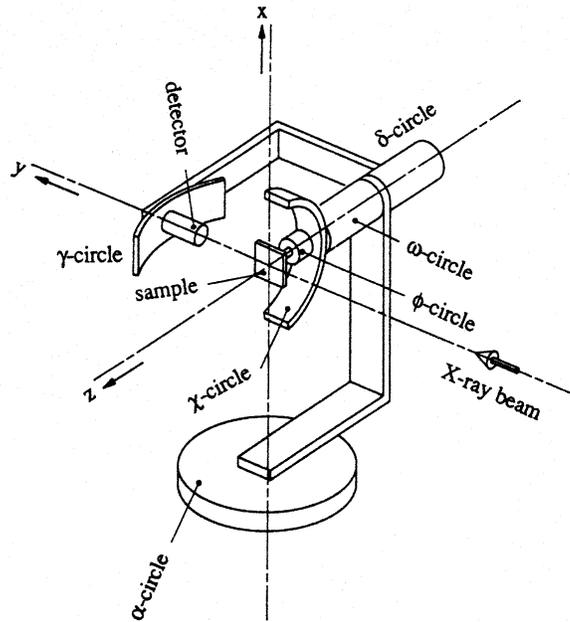


Figure II-9: Schéma de principe du mécanisme 6 cercles de l'expérience de diffraction de rayons X de surface ID3 BL7 de l'ESRF [10].

La Figure II-9 donne un schéma de la géométrie du diffractomètre. On définit les 4 angles :

α : Il représente l'angle d'incidence du faisceau de photons sur l'échantillon. Afin de réduire le niveau de bruit et les différents facteurs d'atténuation : facteur de diffusion (s'atténuant avec θ), Debye Waller, ..., cet angle est très proche de l'angle critique α_c^* .

γ : est l'angle d'émergence du faisceau diffracté. Il est défini à partir du plan de la surface.

δ : est l'angle entre les projections de \vec{k}_i et \vec{k}_f dans le plan de la surface.

θ : est l'angle de rotation de l'échantillon autour de sa normale.

L'orientation des axes cristallographiques par rapport aux axes du diffractomètre définit une matrice d'orientation. Connaissant cette matrice, et pour α fixé, on mesure l'intensité

diffractée dans une direction (h, k, l) du réseau réciproque : en plaçant le détecteur dans la direction voulue (angles δ et γ) et par rotation du cristal dans son plan (angle θ).

2° La détection

L'intensité du faisceau diffracté est mesurée par un compteur à scintillation. Afin de toujours viser le centre de l'échantillon, le détecteur doit se déplacer sur une sphère, homothétique de la sphère d'Ewald. Le montage pour effectuer ce déplacement se compose de 3 mouvements: une rotation dans le plan de la surface (δ), une rotation (γ_{rot}) couplée à une translation hors du plan (γ_{trans}). Le signal est mesuré à l'aide d'une chaîne de comptage avec une sélection énergétique des photons détectés.

3° Calcul de l'intensité diffractée

a) Diffraction en trois dimension

Pour bien comprendre le calcul des intensités diffractées, on peut décomposer le calcul de l'amplitude de l'onde diffractée sur les différents éléments constituant le cristal [11, 12].

1 - Une maille élémentaire

On considère la diffusion par une maille élémentaire du cristal. Cette maille (placée en \vec{R}_n) est décrite par la position des atomes (\vec{r}_j) qui la constituent. Les atomes peuvent être de natures chimiques différentes, on leur assigne alors un facteur de diffusion atomique propre $f_j(\Delta\vec{k} = \vec{q})$. Le transfert de moment \vec{q} est la différence entre le vecteur d'onde incident et le vecteur d'onde diffusé.

$$\vec{q} = \Delta\vec{k} = \vec{k}_f - \vec{k}_i$$

Si on considère une maille constituée de N_a atomes, alors le facteur de diffusion s'écrit :

* angle de réflexion totale.

$$\begin{aligned}
 A_0(\vec{q}) &= A_i \frac{e^2}{mc^2} \frac{1}{R_0} \sum_{j=1}^{N_a} f_j(\vec{q}) \exp(i\vec{q} \cdot (\vec{R}_n + \vec{r}_j)) \\
 &= A_i \frac{e^2}{mc^2} \frac{1}{R_0} F(\vec{q}) \exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}_n)
 \end{aligned}$$

\vec{r}_j est le vecteur de position de l'atome j dans la maille ($\vec{r}_j = x_j \vec{a}_1 + y_j \vec{a}_2 + z_j \vec{a}_3$ avec \vec{a}_1 , \vec{a}_2 , \vec{a}_3 les vecteurs de base du réseau réel) et :

$$F(\vec{q}) = \sum_{j=1}^{N_a} f_j(\vec{q}) \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}_j)$$

Le facteur de structure est donc la transformée de Fourier de la densité électronique pour une maille élémentaire du cristal.

2 - Le cristal

L'étape suivante du calcul consiste à prendre en compte toutes les cellules élémentaires constituant le cristal. L'amplitude totale de l'onde diffractée résulte alors de la sommation des amplitudes individuelles A_0 sur toutes les cellules élémentaires de l'objet diffractant.

$$A_{total} = A_i \frac{e^2}{mc^2} \frac{1}{R_0} F(\vec{q}) \sum_{R_n} \exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}_n)$$

(II-7)

où : $\vec{q} = h \cdot \vec{a}_1^* + k \cdot \vec{a}_2^* + l \cdot \vec{a}_3^*$ et $\vec{R}_n = u \cdot \vec{a}_1 + v \cdot \vec{a}_2 + w \cdot \vec{a}_3$ ($u, v, w \in \mathbb{Z}$) (\vec{a}_1^* , \vec{a}_2^* , \vec{a}_3^* sont les vecteurs de base du réseau réciproque).

On est donc amené à calculer une simple somme géométrique. Les termes liés à la structure chimique de la maille sont isolés dans le facteur de structure.

On obtient :

$$A_{total}(\vec{q}) = Ai(\vec{q}) \frac{8p^2}{V_m} \frac{1}{R_0} F(\vec{q}) \sum_p \mathbf{d}(\vec{q} - \vec{G}_p) \quad (II-8)$$

où V_m est le volume de la maille élémentaire et \vec{G}_p est un vecteur du réseau réciproque. L'équation (II-8) impose que l'intensité diffusée n'est non nulle, que pour des transfert de moment (\vec{q}) coïncidant avec un noeud du réseau réciproque.

Par conséquent, l'intensité diffractée est, en 3 dimensions, le produit de trois fonctions δ périodiques orthogonales. Cela se traduit par trois conditions nécessaires :

$$\vec{q} \cdot \vec{a}_1 = 2p h$$

$$\vec{q} \cdot \vec{a}_2 = 2p k$$

$$\vec{q} \cdot \vec{a}_3 = 2p \ell$$

Ces 3 équations sont appelées les conditions de Laue où h, k, ℓ sont 3 entiers définissant les indices de Miller du pic.

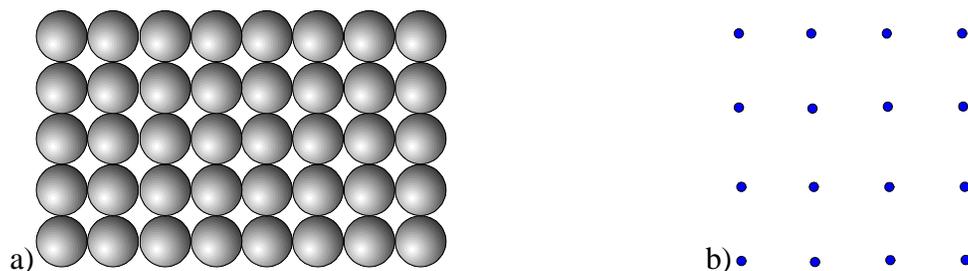


Figure II-10 Représentation a) d'un réseau infini dans l'espace réel et b) son réseau réciproque

On peut ainsi définir le réseau réciproque du cristal. L'intensité diffusée est donnée par :

$$I(\vec{q}) = \left| \sum_{n=-\infty}^{+\infty} A_0(\vec{q}) \exp(i \vec{q} \cdot n \vec{R}) \right|^2$$

ce qui donne

$$I(\vec{q}) = \left| \sum_{n=-\infty}^{+\infty} A_0(\vec{q}) \exp(i \vec{q} \cdot n \vec{R}) \right|^2 = |A_0(\vec{q})|^2 \sum_p \mathbf{d}(\vec{q} - \vec{G}_p)$$

b) Diffraction par un volume semi-infini.

Pour l'étude de la diffraction par une surface, il faut considérer maintenant la diffraction sur un volume semi-infini. Le cristal est formé en superposant à l'infini des plans parallèles au plan de surface dans la direction z perpendiculaire à la surface. Considérons un plan unique parallèle à la surface. La périodicité infinie dans le plan de maille (\vec{a}_1, \vec{a}_2) donne une intensité de diffraction par plan :

$$I(\vec{q}) = |A_0(\vec{q})|^2 \cdot \sum_p \mathbf{d}(\vec{q} - \vec{G}_p) = |A_{plan}(\vec{q})|^2$$

avec les conditions de Laue $\vec{q} \cdot \vec{a}_1 = 2\mathbf{p} \cdot h$ et $\vec{q} \cdot \vec{a}_2 = 2\mathbf{p} \cdot k$. La dépendance en q_z a disparu.

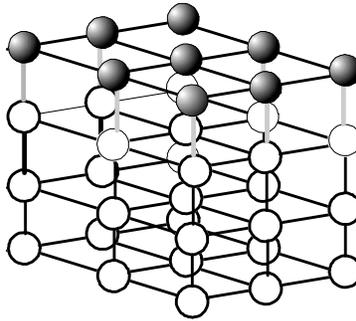


Figure II-11 Modèle d'un volume 3D tronqué

La sommation sur le demi-espace donne une amplitude de diffusion :

$$A_{1/2vol}(\vec{q}) = \sum_{n=0}^{+\infty} A_{plan}(\vec{q}) \cdot e^{i \vec{q} \cdot n \vec{a}_3}$$

(II-9)

qui peut s'écrire pour une suite de N plans ($N \rightarrow \infty$) :

$$A_{1/2vol}(\vec{q}) = A_{plan}(\vec{q}) \cdot \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1 - e^{-i(N+1)\vec{q} \cdot \vec{a}_3}}{1 - e^{-i\vec{q} \cdot \vec{a}_3}}$$

Dans le calcul de la diffraction, il est important d'éliminer la contribution de la deuxième interface. Pour cela, on introduit donc un terme d'absorption (β) de l'onde :

$$A_{1/2vol}(\vec{q}) = A_{plan}(\vec{q}) \cdot \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1 - e^{-i(N+1)\vec{q} \cdot \vec{a}_3} e^{-(N+1)\beta \cdot \vec{q} \cdot \vec{a}_3}}{1 - e^{-i\vec{q} \cdot \vec{a}_3} e^{-\beta \cdot \vec{q} \cdot \vec{a}_3}}$$

$$A_{1/2vol}(\vec{q}) = A_{plan}(\vec{q}) \cdot \frac{1}{1 - e^{-i\vec{q} \cdot \vec{a}_3}} \quad \beta \rightarrow 0$$

(II-10)

L'intensité diffractée, proportionnelle à $\langle AA^* \rangle$ est donnée par :

$$I(\vec{q}) = |A_{1/2vol}(\vec{q})|^2$$

$$I(\vec{q}) = |A_{plan}(\vec{q})|^2 \cdot \frac{1}{4(\sin(\frac{\vec{q} \cdot \vec{a}_3}{2}))^2}$$

(II-11)

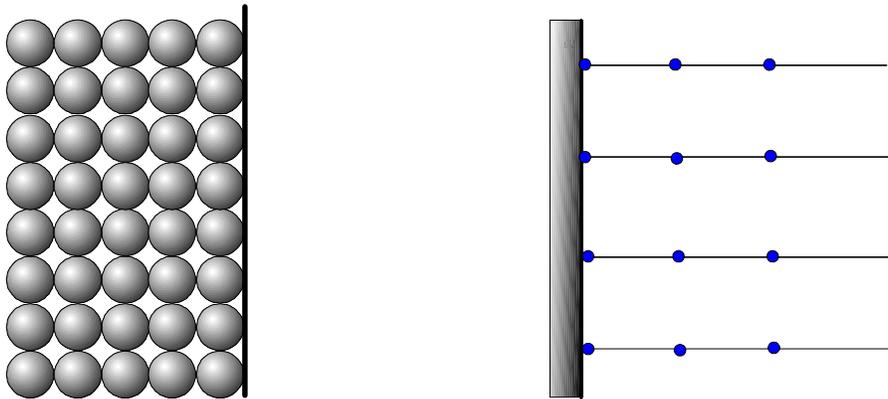


Figure II-12 Représentation a) d'un réseau semi-infini dans l'espace réel et b) son réseau réciproque

Ainsi, dans l'espace réciproque, la diffraction d'un demi-volume donne des pics de Bragg et des tiges de troncature liées à la surface, dont l'intensité est donnée par la formule (II-10).

c) Sensibilité de la diffraction à la surface

La diffraction de rayon X est sensible à la structure de surface. Toute l'information relative à la surface se trouve dans l'intensité, la forme et la présence ou l'absence de tiges de troncature. Par exemple, si la distance entre la première et la seconde couche atomique de surface est différente, alors l'intensité des tiges donnée par (II-11) devient :

$$I(\vec{q}) = |A(\vec{q})|^2 \cdot \left(\left| \frac{1}{1 - e^{-i\vec{q}\cdot\vec{a}}} - 1 + e^{i\vec{q}\cdot\vec{a}} \right|^2 \right)$$

Le résultat de cet effet de relaxation (15%) sur l'intensité des tiges de troncature est présenté dans la Figure II-13.

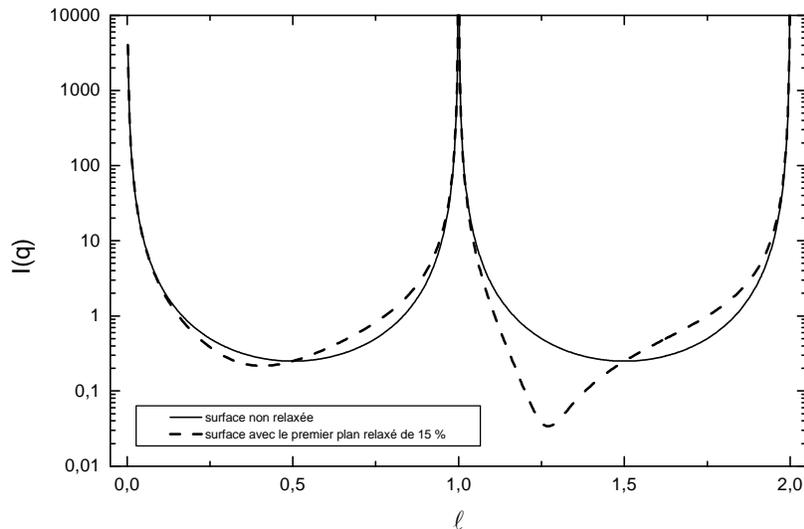


Figure II-13 Calcul de l'intensité d'une tige de troncature pour une surface non relaxée et pour une surface avec la première couche relaxée (15%).

Les tiges de troncature sont très différentes dans le cas d'une surface relaxée et dans le cas de la surface non-relaxée. Ceci illustre la sensibilité à la surface. La diffraction de rayon X est aussi sensible à la structure électronique de chaque atome. De ce fait, elle est sensible à l'ordre chimique, comme par exemple une structure de surface chimiquement ordonnée. Le spectre lié au cas représenté Figure II-14 est composé d'une part de pics de Bragg, d'autre part de tiges de troncatures modulées dues à la présence de la surface et de tiges de surstructure d'intensité constante qui ne traversent aucun noeud du réseau réciproque, rendant compte de la périodicité chimique en surface .

$$I(\vec{q}) = \left| \sum_{n=0}^{\infty} e^{i\vec{q}\cdot n\vec{a}} \right|^2 = \text{Cste}$$

(II-12)

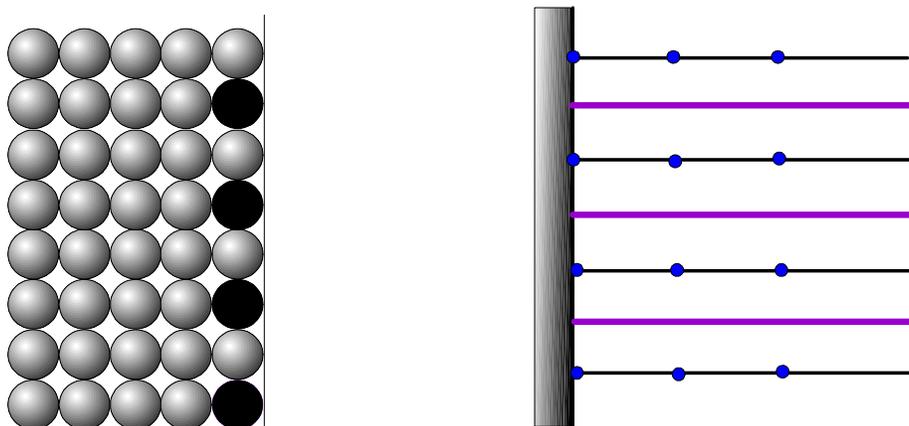


Figure II-14 Schéma de l'espace réel et de l'espace réciproque d'un demi volume pur A comportant un alliage ordonné AB dans le premier plan de surface.

Ainsi l'observation de l'existence ou non de ces tiges de troncature et la mesure de leurs intensités, nous informe sur la structure du premier plan de surface.

Les chapitre suivants, concernant nos études expérimentales, reprendront plus en détail les points spécifiques utilisés dans chaque technique (STM, diffraction d'hélium, diffraction de rayons X), avant d'exposer les résultats obtenus.

Bibliographie

- [1] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber et E. Wiebel Appl. Phys. Lett. 40, 178 (1982).
- [2] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber et E. Wiebel Phys. Rev. Lett. 50, 120 (1983).
- [3] J.G. Simmons, J. Appl. Phys. 34, 1793 (1963).
- [4] U. Harten, A.M Lahee, J.P. Toennies et Ch. Wöll Phys. Rev. Lett. 54, 2629 (1985).
- [5] J. Sprösser, B Salanon et J. Lapujoulade Europhys. Lett. 16, 283 (1991).
- [6] L. Barbier, S. Goapper, B. Salanon, R. Caudron, A. Loiseau, J. Alvarez, S. Ferrer et X. Tolleres Phys. Rev. Lett. 78, 3003 (1997).
- [7] Thèse de B. Loisel de l'université Paris 7 1989.
- [8] Thèse J. Perreau Université d'Orsay 1982.
- [9] B. Poelsema, G. Comsa Scattering of Thermal Energy Atoms Springer Tracts in Modern Physics (1993) .
- [10] M. Lohmeier, E. Vlieg J. Appl. Cryst. 26, 706 (1993); E. Vlieg J. Appl. Cryst. 30, 532 (1997).
- [11] B.E. Warren : X-Ray diffraction (Addison-Wesley, Reading, MA) (1969).
- [12] I. K. Robinson et D.J. Tweet Rep. Prog. Phys. 55, 599 (1992).

Chapitre III:

Morphologie d'équilibre

L'étude expérimentale de l'alliage $\text{Cu}_{83}\text{Pd}_{17}(1,1,11)$ s'est orientée suivant deux axes:

- ◆ Caractérisation de la morphologie de la surface à l'équilibre à basse température $T \ll T_c$ et autour de la transition chimique ordre-désordre.
- ◆ Etude de la cinétique de mise en ordre chimique qui sera présentée dans le Chapitre IV.

L'étude de la morphologie de la surface $\text{Cu}_{83}\text{Pd}_{17}(1,1,11)$ a couplé plusieurs techniques : microscopie par effet tunnel, diffraction d'hélium et diffraction de rayons X rasants. Ces techniques seront successivement abordées dans ce chapitre.

Précédemment, aucune étude systématique de faces vicinales d'alliages ordonnés n'avait été faite. L'étude par STM à température ambiante (chapitre III-I) apporte rapidement une vision directe de la morphologie dans l'espace réel de ces faces vicinales. Au delà de la simple observation, l'analyse statistique des images nous a permis de mesurer des paramètres énergétiques de cette surface. Pour ceci, nous avons

utilisé le formalisme de matrice de transfert bien adapté pour traiter la thermodynamique d'une marche ([1], [2]).

La diffraction d'hélium (chapitre III-II) apporte une information sur la morphologie du premier plan de surface et surtout permet une étude aisée de son évolution en température. La diffraction de rayons X rasants (chapitre III-III) est sensible à la fois au volume (ordre chimique) et à la surface (ordre chimique, morphologie). Elle a permis de caractériser la transition dans la zone critique.

I - Alliage ordonné $L1_2$ $Cu_{83}Pd_{17}$ (1,1,11) à 293K

1° Etude STM

Toutes les images STM ont été prises à température ambiante (293 K) sur un microscope à effet tunnel de marque Omicron. Ses caractéristiques techniques sont décrites dans le chapitre II. La tension tunnel appliquée sur l'échantillon est de l'ordre de -1 V et le courant tunnel varie entre 0.05 nA et 2 nA. Le choix des conditions tunnel a été uniquement guidé par l'obtention d'une bonne résolution. La direction de balayage (appelée traditionnellement X) est perpendiculaire à la direction moyenne (Y) des bords de marche. Les images correspondent à un balayage X-Y de la pointe à courant constant.

a) Description des images STM de la face $Cu_{83}Pd_{17}(1,1,11)$

La Figure III-1 est une image de la surface ($512 \text{ \AA} \times 512 \text{ \AA}$) d'alliage en vue de dessus. Les hauteurs $z(x,y)$ sont codées en niveaux de gris (bas = noir, haut = blanc). Cet état de surface a été obtenu en préparant l'échantillon de la façon suivante : bombardement par des ions Ar^+ (400eV, 1 μ A) pendant 1 heure à 293K suivi d'un recuit à 875 K ($T > T_c$) pendant 10 mn, nécessaire pour rétablir la composition chimique de la surface, et enfin un recuit de mise en ordre durant 48 heures à une température $T_c - T = 15$ K ($T_c =$ Température critique de transition ordre-désordre=778 K). La morphologie de surface observée Figure III-1 est caractéristique de ce que l'on va observer durant nos expériences.

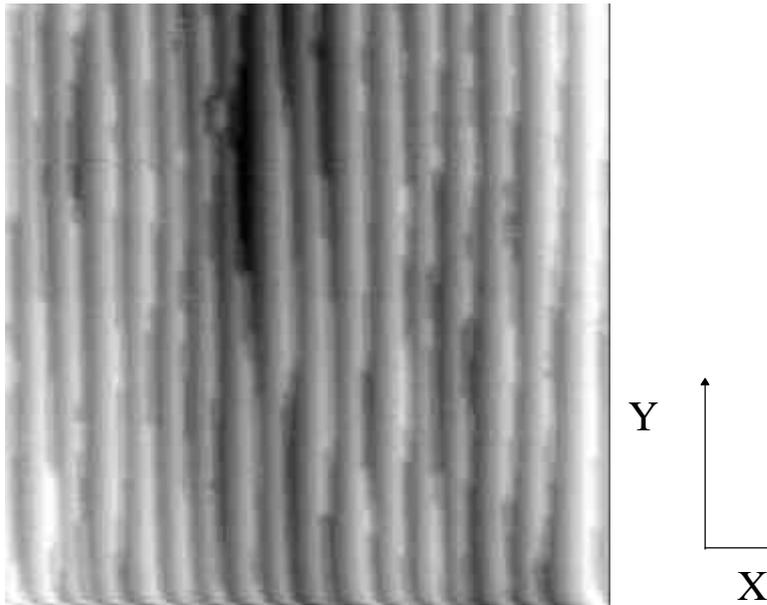


Figure III-1 Image STM ($512\text{\AA} \times 512\text{\AA}$) caractéristique de la face $\text{Cu}_{83}\text{Pd}_{17}(1,1,11)$ après recuit 48 h à $T_c - T = 15\text{K}$.

Pour localiser les bords de marche de façon plus évidente, on peut calculer la dérivée des hauteurs sur toute l'image :

$$\frac{dz(x,y)}{dx} = z(x+1,y) - z(x,y) \quad (\text{III-1})$$

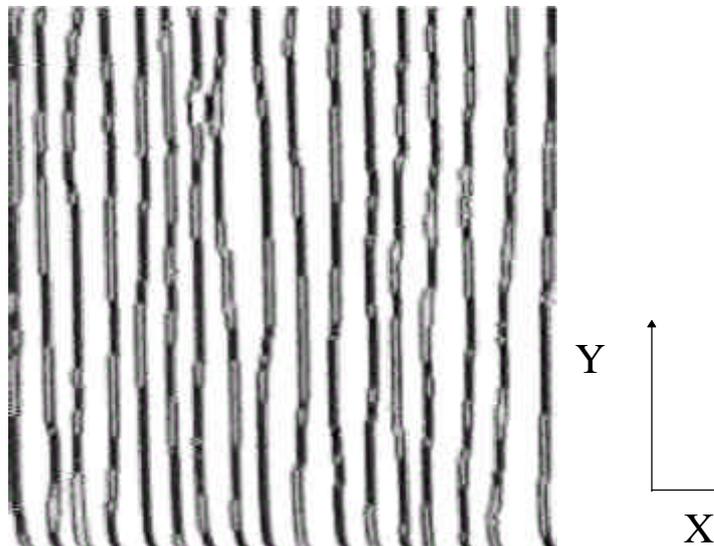


Figure III-2 Dérivée de l'image Figure III-1 ($512\text{\AA} \times 512\text{\AA}$).

Un exemple d'image dérivée est donné à la Figure III-2. Les bords de marche (forte pente négative) apparaissent en noir alors que les terrasses de pente constante sont en blanc. On observe immédiatement que les marches sont appariées. Sur l'image, lorsqu'une paire est légèrement séparée, la résolution obtenue pour cette image permet de distinguer les deux bords de marches. Les marches trop proches pour être résolues

apparaissent sous forme d'un seul trait noir épais. La distance moyenne entre paire de marches (34 \AA) mesurée sur cette image est bien de l'ordre du double de la distance entre marches (simples) mesurée sur $\text{Cu}(1,1,11)$ [1]. La structure observée est représentée par une image réelle tridimensionnelle et un schéma dans la Figure III-3.

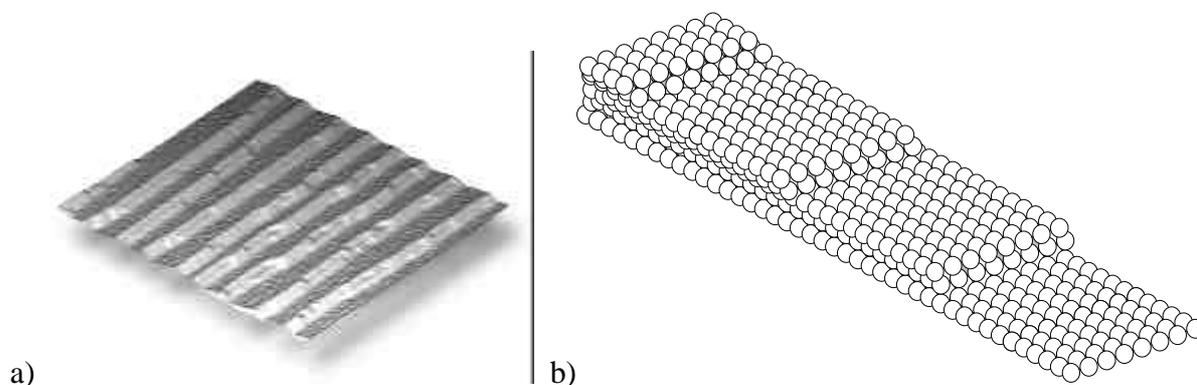


Figure III-3 a) Vue 3D réelle ($240\text{\AA} \times 240\text{\AA}$)
 b) Représentation schématique de la structure des marches appariées de l'alliage $\text{Cu}_{83}\text{Pd}_{17}(1,1,11)$ à 293K.

La microscopie par effet tunnel permet d'atteindre la résolution atomique lorsque la pointe est de bonne qualité. La Figure III-4 représente une vision 3D haute résolution d'une petite partie de la surface. La résolution atomique n'est cependant observable qu'au bord des marches. Il n'a pas été possible de mettre en évidence par STM un contraste chimique sur les terrasses.

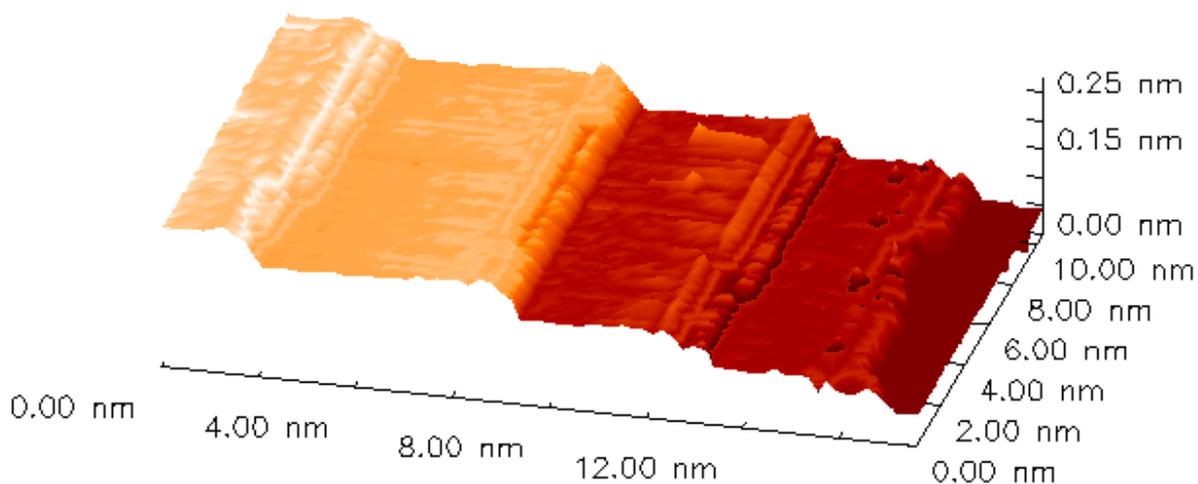


Figure III-4 Image haute résolution ($160\text{\AA} \times 80\text{\AA}$).

On observe que le long des bords de marche supérieurs et inférieurs, la modulation de la position (z) de la pointe est différente. La période de modulation est de 2.55 \AA (marche supérieure) et de 5.2 \AA pour la marche inférieure (Figure III-5).

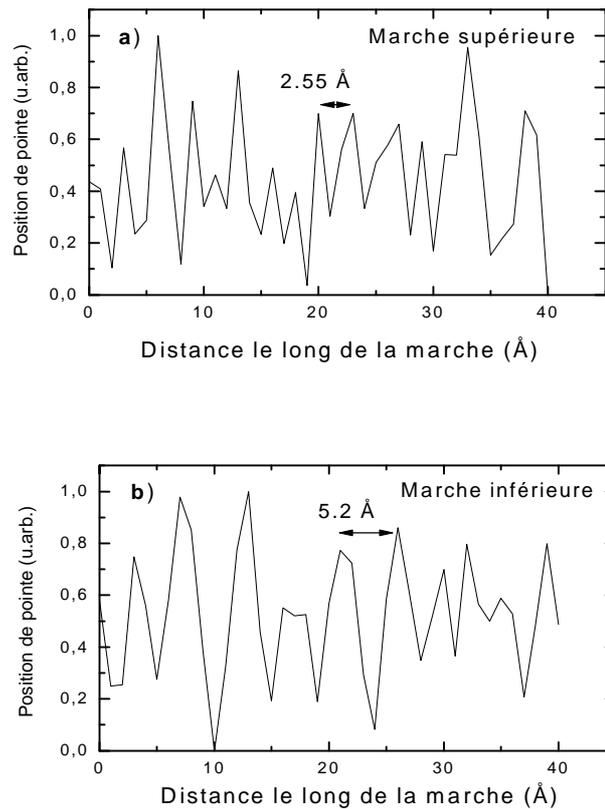


Figure III-5 Modulation de la distance pointe-surface le long des bords de marche a) sur la marche supérieure b) sur la marche inférieure.

La distance de 2.55 Å mesurée est égale à la distance entre atomes premiers voisins. Tous les atomes en bord de marche supérieure sont donc observés. Pour la marche inférieure, la modulation de 5.2 Å mesurée est interprétée comme l'observation d'un atome sur deux, liée à un contraste chimique entre les atomes de cuivre et de palladium. Ceci suggère fortement que les terrasses sont pures cuivre tandis que le plan sous-jacent est mixte Cu-Pd. Cette interprétation est en accord avec la structure de volume de l'alliage ordonné (succession de plans purs Cu et mixtes Cu-Pd). La surface comporte donc un plan terminal pur cuivre suivi d'un plan sous-jacent CuPd. Ceci est aussi en accord avec des expériences de diffusion d'ions [3, 4] montrant la même terminaison pure cuivre sur la face (110) d'un alliage cuivre-palladium ordonné.

La Figure III-6 résume la structure observée de la surface de l'alliage dans l'état parfaitement ordonné (recuit 48h) : les marches sont appariées, la structure $L1_2$ donne une alternance de plan pur cuivre et de plan mixte CuPd en volume. Le plan terminal des terrasses est toujours pur cuivre.

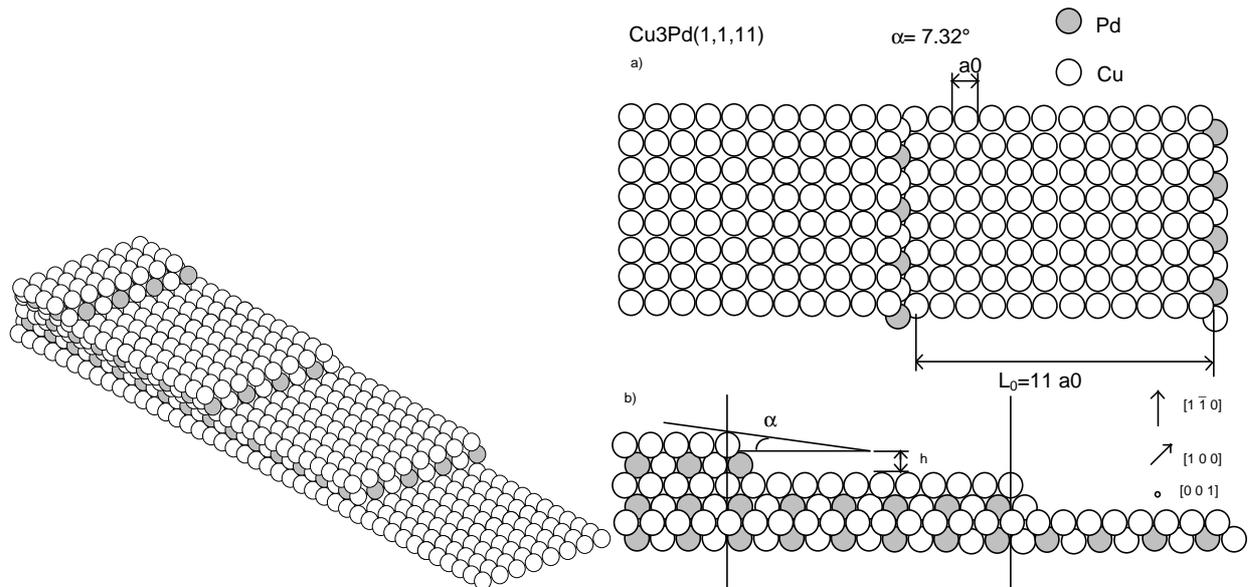


Figure III-6 Représentation de l'alliage $Cu_{83}Pd_{17}(1,1,11)$ ordonné, $T = 293K$.

Si l'on recuit l'échantillon pendant un temps plus court (1 heure), on observe des défauts sur le réseau de marches appariées correspondant à un dédoublement local. Une mesure de hauteur confirme le fait que ces marches dédoublées sont des marches simples. Ces marches simples se recombinent rapidement avec les marches adjacentes pour redonner deux marches appariées (zone cerclée de noir, Figure III-7). Ces défauts sont alignés et définissent ainsi des parois qui divisent la surface en domaines. A l'intérieur de chaque domaine, les marches sont parfaitement appariées.

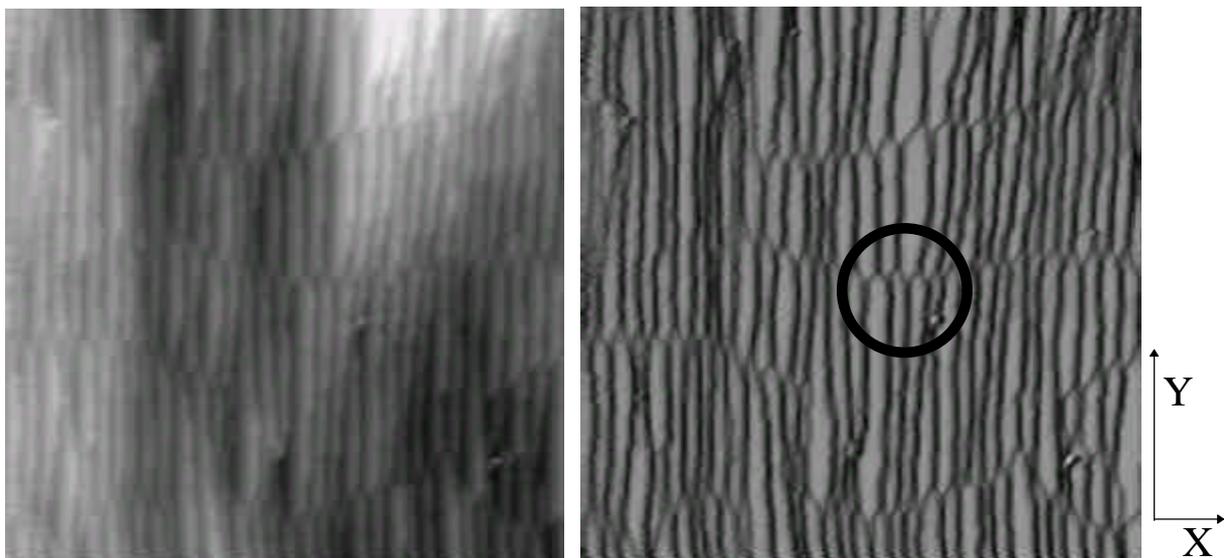


Figure III-7 Image STM ($1024\text{\AA} \times 1024\text{\AA}$) et sa dérivée de la face $Cu_{83}Pd_{17}(1,1,11)$ après un recuit de 1 heure à $T_c - T = 15 K$.

La figure suivante (Figure III-8) donne une image avec la résolution atomique en bord de marche dans une zone de dédoublement local des marches. La Figure III-9 est une vue en perspective agrandie de cette zone.

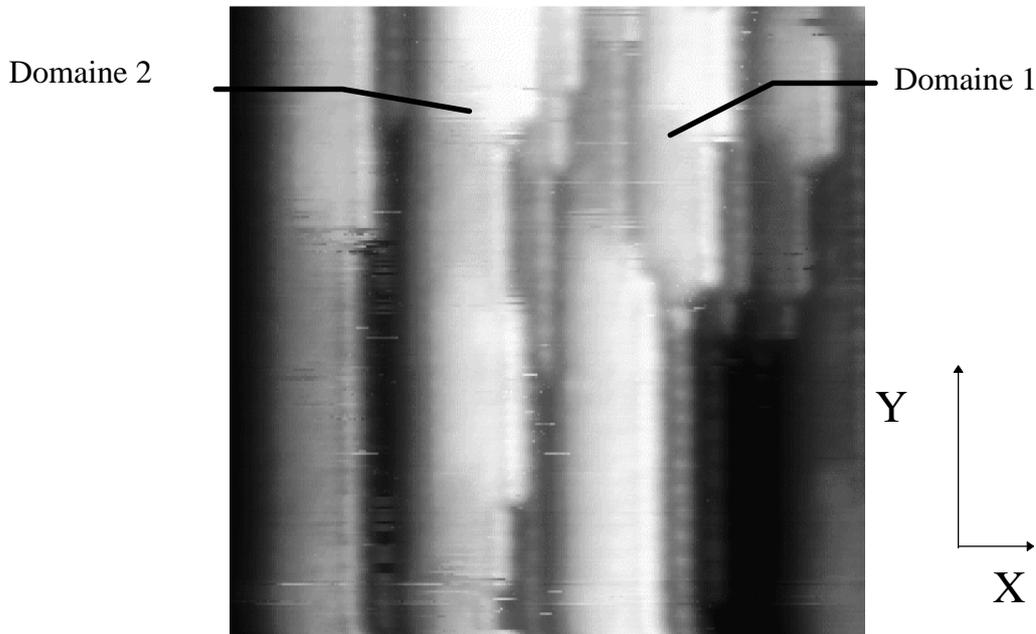


Figure III-8 Image ($128\text{\AA} \times 128\text{\AA}$) à la résolution atomique de $\text{Cu}_{83}\text{Pd}_{17}(1,1,11)$ après un recuit de 1 heure à $T_c - T = 15\text{ K}$. Dans le quart supérieur droit de l'image on observe un dédoublement d'une marche appariée.

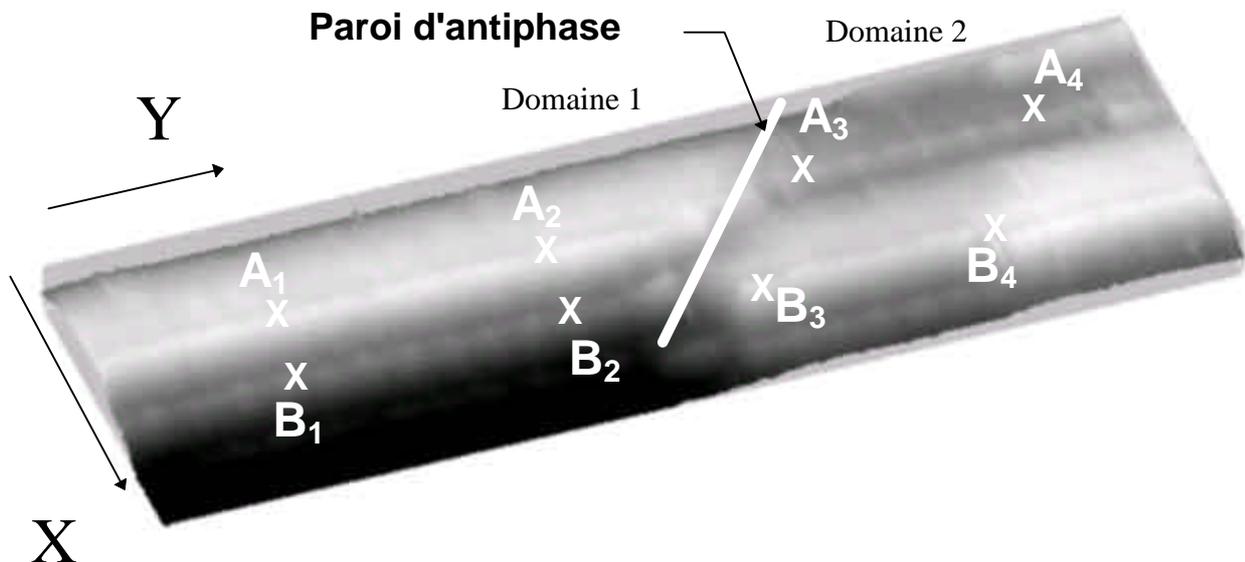


Figure III-9 Vue partielle 3D de l'image précédente.

Sur la partie gauche de l'image III-9, on retrouve les modulations de position de la pointe, différentes sur la marche supérieure $[A_1, A_2] = 2.6\text{\AA}$ et inférieure $[B_1, B_2] = 5.2\text{\AA}$. Si l'on suit les bords de marche au delà de la zone de dédoublement

(indiquée par un trait continu blanc), la modulation s'inverse (Figure III-10). Ce changement de modulation peut être interprété par un changement de nature chimique (pur cuivre \leftrightarrow mixte Cu-Pd) des plans atomiques (001). Nous observons donc l'émergence d'une **paroi d'antiphase** à la surface (Figure III-9). Cette paroi d'antiphase, impliquant un changement de nature des plans (001), est de type [101] ou [011] comme elles ont été définies *Chapitre I-II-4 b*). On note qu'une paroi de type [001] n'entraîne pas de changement dans l'ordre des plans et ne peut être vue par l'intermédiaire du dédoublement des marches (seulement 2/3 des parois sont visibles).

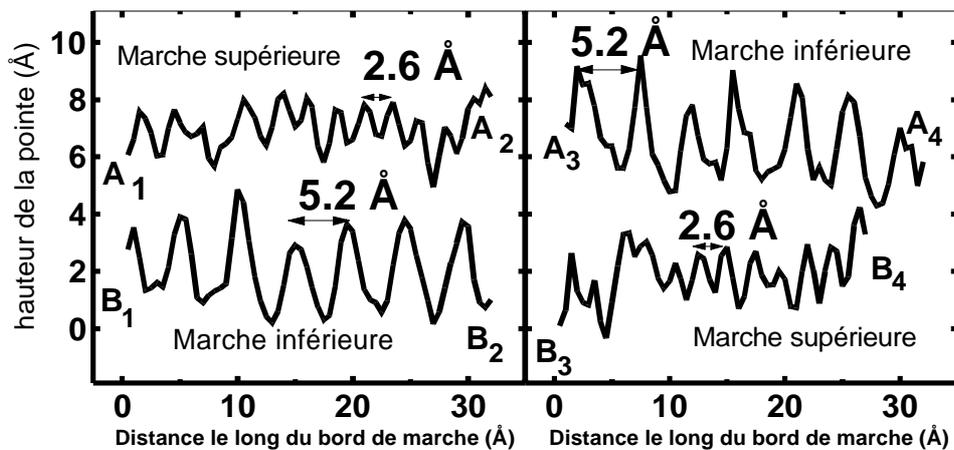


Figure III-10 Modulation de position en hauteur de la pointe le long des segments $[A_1A_2]$, $[B_1B_2]$ et $[A_3A_4]$, $[B_3B_4]$ indiqués sur la Figure III-9.

Le dédoublement local des marches conduit donc à observer une géométrie que l'on peut schématiser de la façon suivante (Figure III-11) :

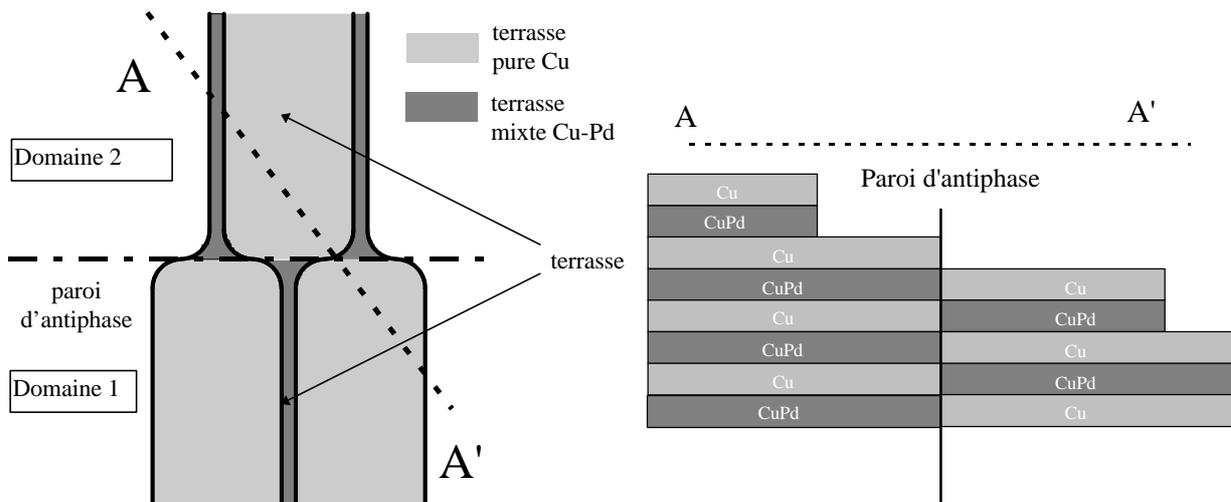


Figure III-11 Représentation schématique de la surface traversée par une paroi d'antiphase de type [101] ou [011] (gauche vue de dessus, droite coupe de volume selon AA').

Ainsi le dédoublement local des marches va nous permettre de localiser certaines des parois d'antiphase à la surface ([101] ou [011]) qui délimiteront les domaines chimiquement ordonnés (Figure III-12).

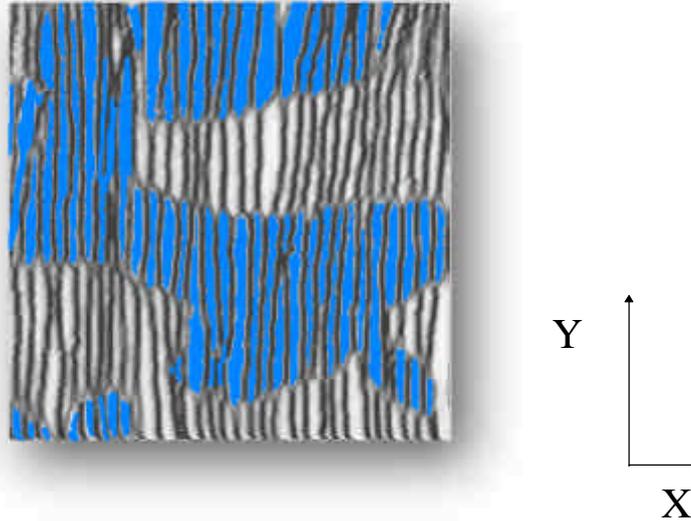


Figure III-12 Image STM ($1024 \text{ \AA} \times 1024 \text{ \AA}$) de $\text{Cu}_{83}\text{Pd}_{17}(1,1,11)$ après un recuit de 1 heure $T_c - T = 15 \text{ K}$. Les 2 domaines séparés par une paroi d'antiphase sont coloriés en gris et en bleu.

L'étude de l'évolution de la taille de ces domaines sera présentée dans le chapitre IV traitant de la cinétique de mise en ordre.

Cette observation par STM a donc permis de caractériser la structure de la face vicinale (1,1,11) de l'alliage. A l'équilibre à température ambiante, pour un cristal ordonné, la surface est composée de grands domaines ($L > 1000 \text{ \AA}$) à l'intérieur desquels les marches sont parfaitement appariées.

b) Etude de l'alliage bien ordonné - Analyse statistique des images STM

L'analyse statistique de la position des marches sur les images obtenues en microscopie permet de mesurer les paramètres énergétiques des marches appariées.

Pour cette analyse l'échantillon a été préparé de façon très méthodique pour obtenir de grands domaines ($> 1000 \text{ \AA}$, après recuit de 48 heures $T_c - T = 15 \text{ K}$), puis la surface est lentement refroidie jusqu'à la température ambiante. On laisse ensuite la surface se thermaliser à 293 K pendant 3 heures pour éviter les dérives thermiques dans le STM et laisser les marches s'équilibrer.

Plusieurs séries d'images ($512 \text{ \AA} \times 512 \text{ \AA}$, $2 \text{ \AA}/\text{pixel}$) ont été enregistrée en différentes régions de la surface. 5 images ne présentant pas de défauts et où les marches appariées sont parfaitement résolues ont été sélectionnées. Sur chacune des images, on repère l'abscisse des marches à une ordonnée fixe ainsi que la position et le sens des crans en bord de marche. Ces donnée permettent de reconstruire le réseau de marches en s'affranchissant du bruit et de toute dérive thermique. On note $x_1(y)$ les positions associées à la marche supérieure et $x_2(y)$ pour la marche inférieure. La Figure III-14 donne le réseau de marches ainsi reconstituée de l'image III-13. Sur l'ensemble des images, on observe essentiellement des crans monoatomiques (de longueur a_0).

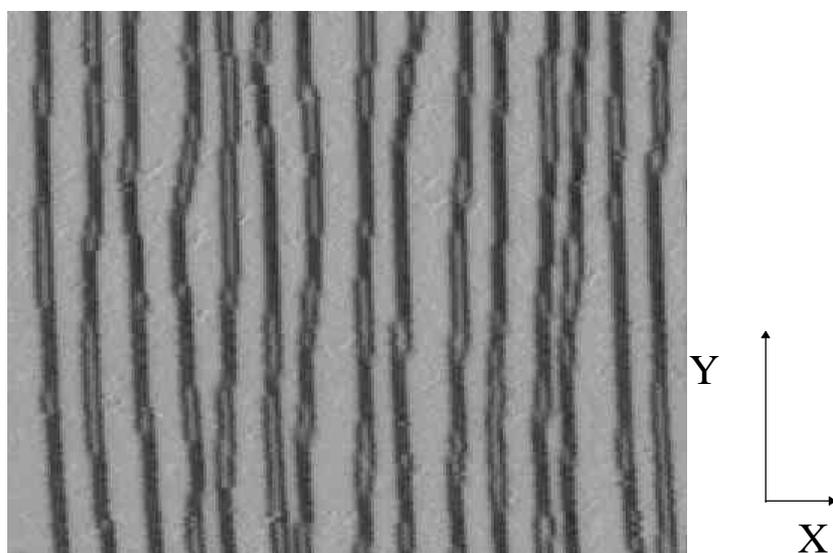


Figure III-13 Image STM dérivée ($512 \text{ \AA} \times 512 \text{ \AA}$) obtenue après recuit de 48 heures ($T < T_c$).

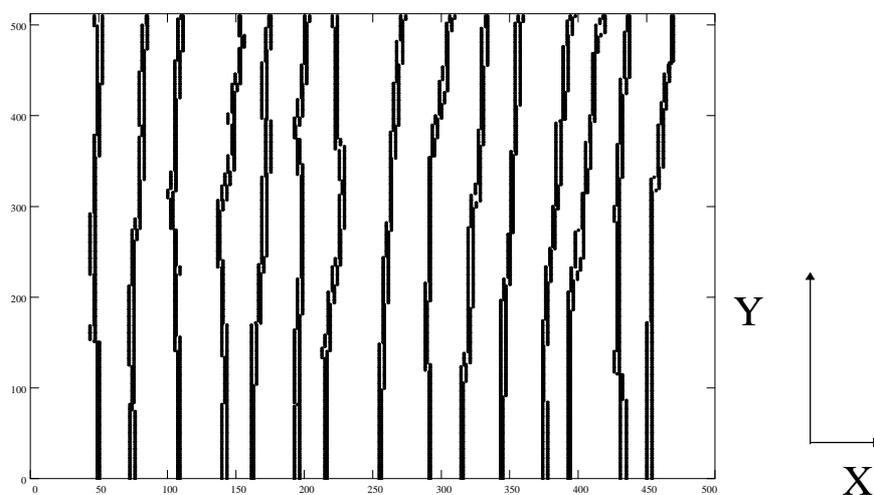


Figure III-14 Réseau de marches reconstitué correspondant à la Figure III-13.

1 - Fonctions de corrélations le long des bords de marches

Pour caractériser les fluctuations des marches, on calcule la fonction de corrélation de position des bords de marche dans la direction $[1\bar{1}0]$ (orientation des marches pour une face $(1,1,11)$).

$$G_{[1\bar{1}0]}(y) = \langle (x(y) - x(0))^2 \rangle \quad (III-2)$$

Sur les images, on observe que le nombre moyen de crans vers la droite (nd) est différent du nombre moyen de crans vers la gauche (ng). Par exemple, pour l'image de la Figure III-13 on trouve $nd=185$ et $ng=42$. Ceci indique la présence de crans géométriques ($ngéom = nd - ng$) dus à une légère désorientation du plan de coupe par rapport à la direction nominale $(1,1,11)$. La présence de ces crans géométriques ajoute un terme quadratique à la fonction de corrélation. En effet, considérons une marche unique avec les sites indépendants, c'est-à-dire une chaîne de Markov :

$$G(y) = \langle ((x(y) - x(y-1) + x(y-1) - x(y-2) \dots x(1) - x(0))^2 \rangle$$

soit $u = x(1) - x(0)$

$$G(y) = \langle (u(y-1) + u(y-2) \dots u(0))^2 \rangle$$

que l'on peut écrire :

$$G(y) = \left\langle \sum_i u_i^2 + \sum_{i \neq j} u_i u_j \right\rangle$$

Tous les sites étant indépendants :

$$G(y) = \left[y \cdot \langle (u)^2 \rangle + y \cdot (y-1) \cdot \langle u \rangle^2 \right]$$

$$G(y) = \left[\langle (u)^2 \rangle - \langle u \rangle^2 \right] y + y^2 \langle u \rangle^2$$

$$G(y) = b^2(q, T) y + y^2 \langle u \rangle^2$$

(III-3)

avec $\langle u \rangle = \text{ngéom}$. $G(y)$ est donc composée d'une partie linéaire $\langle (u)^2 \rangle - \langle u \rangle^2 \cdot y$ et d'une partie quadratique $\langle u \rangle^2 \cdot y^2$ liée à la désorientation (θ) par rapport à la direction $[1\bar{1}0]$ [5]. On définit la diffusivité de la marche $b^2(\mathbf{q}, T) = \langle (u)^2 \rangle - \langle u \rangle^2$.

On préfère alors calculer la fonction de corrélation de position des bords de marche par rapport à la direction moyenne des marches, définie par :

$$G(y) = \langle (x(y) - x(0))^2 \rangle - \langle x(y) - x(0) \rangle^2 \quad (\text{III-4})$$

On note $G1(y)$ et $G2(y)$ (formule (III-4)) les fonctions de corrélation mesurées et associées respectivement à la marche supérieure et à la marche inférieure. Ces fonctions sont calculées indépendamment sur chacune des images. Leur moyenne est donnée sur la Figure III-15.

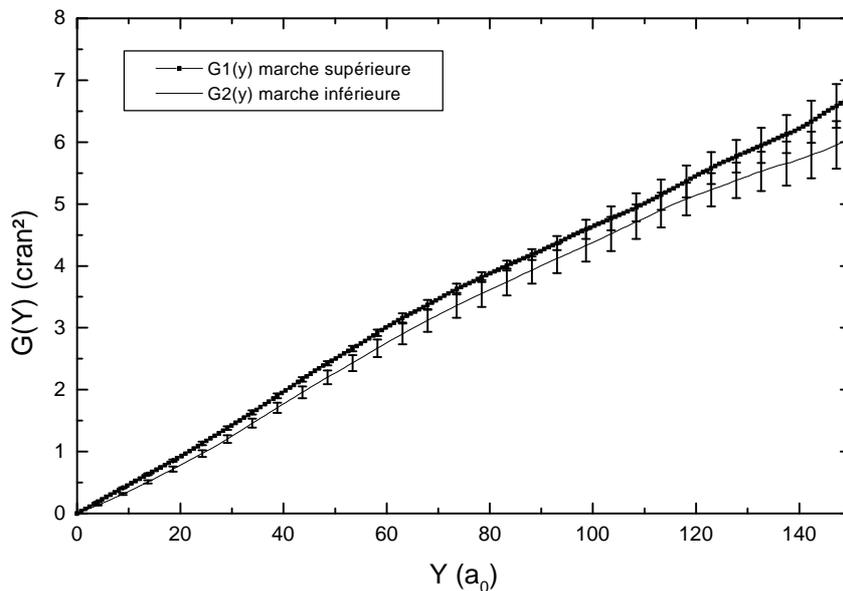


Figure III-15 Moyennes des fonctions de corrélation associées à la marche supérieure et à la marche inférieure. Les barres d'erreurs indiquent la dispersion des mesures

Pour caractériser les fluctuations globales des marches appariées, on peut également utiliser la position moyenne définie par :

$$xm(y) = \frac{x2(y) - x1(y)}{2}$$

avec $x1(y)$ et $x2(y)$ respectivement la position de la marche supérieure et de la marche inférieure. On calcule alors sur chaque image la fonction de corrélation $Gm(y)$ (formule (III-4)) associée à cette position moyenne. Le résultat est donné sur la Figure III-16.

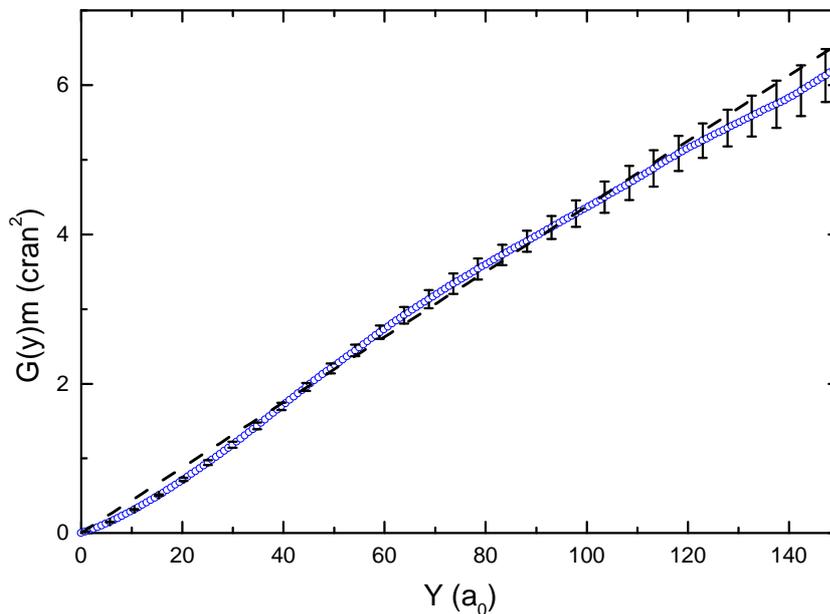


Figure III-16 Fonction de corrélation associée à la marche moyenne (- - : ajustement linéaire $b^2 y = 0.0438 y$)

On observe que les fonctions de corrélation $G1(Y)$, $G2(Y)$, $Gm(Y)$ corrigées de l'influence des crans géométriques ont un comportement linéaire.

2 - Histogramme des largeurs de terrasses

Les crans observés sur les images ont une longueur multiple de la distance interatomique a_0 . La distance entre deux marches appariées varie avec la présence des crans sur la marche supérieure ou sur la marche inférieure. Comme on l'observe sur la Figure III-17, les marches ne peuvent être séparées que de 0.5 , 1.5 ou $2.5 a_0$.

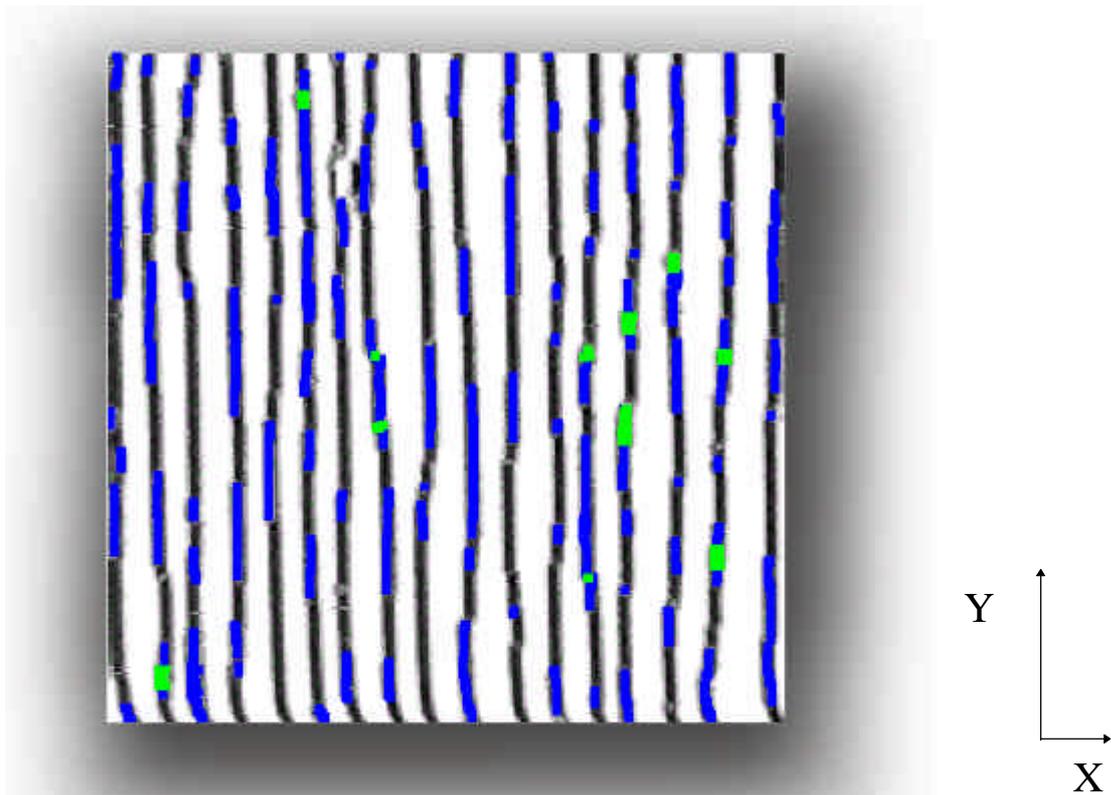


Figure III-17 Sur cette image dérivée la couleur indique la distance séparant les deux marches appariées ($0.5 a_0$ (noir), $1.5 a_0$ (bleu) ou de $2.5 a_0$ (vert)).

L'histogramme normalisé des largeurs de terrasses entre marches appariées mesurées sur l'ensemble des 5 images est donné sur la Figure III-18. Il rend compte de la probabilité d'avoir une des trois distances possibles. La largeur moyenne est de $0.94 a_0$.

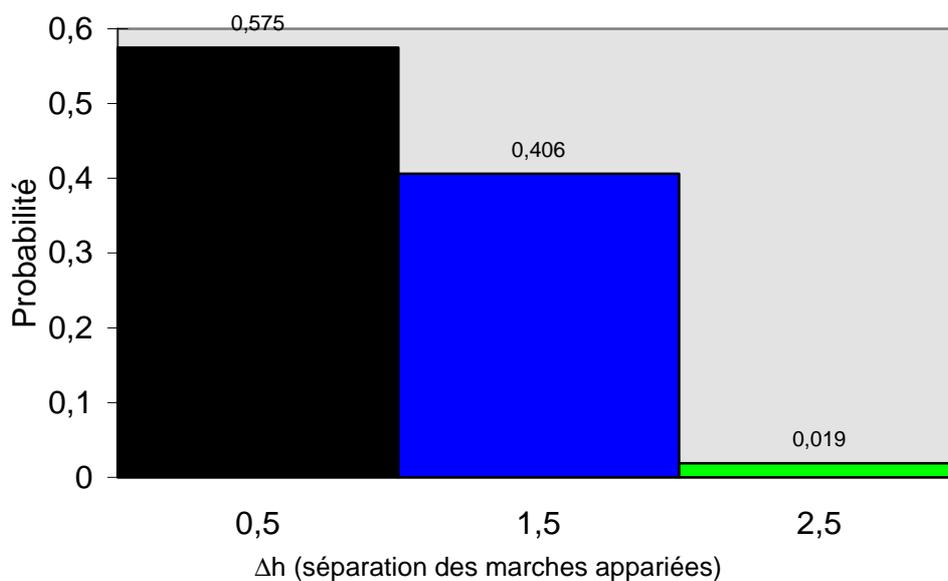


Figure III-18 Histogramme des largeurs des terrasses entre deux marches appariées (unité a_0).

Pour conclure l'exposé des résultats de cette analyse statistique, notons qu'à 293K, la face vicinale de $\text{Cu}_{83}\text{Pd}_{17}$ n'est pas gelée. En effet, on peut observer sur deux images successives ($\Delta t \approx 2$ mn) le déplacement des bords des marches. Du fait de ces fluctuations, la fonction de corrélation de la position des bords de marche dépend du temps. Les événements de diffusion observés sont suffisamment rares pour que l'on puisse négliger la dépendance temporelle dans les fonctions de corrélations mesurées [1]. Si les faibles fluctuations observées permettent une mise à l'équilibre à courtes distances, il n'est pas évident que la surface soit à l'équilibre, à 293 K, pour des distances de l'ordre de la taille de l'image. A partir de l'analyse faite par L. Masson [1] sur une face $\text{Cu}(1,1,11)$, on peut estimer grossièrement à partir des fluctuations observées que la surface étudiée s'est équilibrée au bout de trois heures et pour des distances au moins de l'ordre de $200 a_0$, à une température de l'ordre ou légèrement supérieure à 293 K.

c) Modèle statistique

Les études précédentes des faces vicinales de cuivre, d'argent ou de silicium ont montré, par un modèle simple, qu'il était possible d'interpréter les fonctions de corrélation des positions de bords de marche et la distribution des largeurs de terrasses [6, 7, 8, 9]. Dans ce modèle on introduit :

- ◆ l'énergie de formation d'un cran E_k
- ◆ l'énergie d'interaction entre marches

L'interaction entre marches pour ces faces régulières, comprend un terme lié à la condition de non croisement des marches (mur dur ou interaction entropique) et un terme d'interaction élastique en A/L^2 (L distance entre marches). En utilisant une démarche semblable, nous allons introduire un modèle permettant d'interpréter nos mesures expérimentales sur la face $\text{Cu}_{83}\text{Pd}_{17}(1,1,11)$. Pour comprendre la démarche suivie, il est nécessaire de rappeler tout d'abord le modèle de la marche libre, puis celui d'une marche simple dans un potentiel extérieur.

1 - La marche libre

Considérons une marche unique rectiligne ($\theta=0$). A 0 K, la configuration d'énergie minimale correspond à la marche sans crans. Lorsque l'on augmente la

température, la marche fluctue par formation de crans thermiques. La formation d'un cran coûte une énergie E_k . L'hamiltonien associé à la marche s'écrit :

$$H = \sum_n E_k |x_n - x_{n+1}|$$

où la somme porte sur tous les sites identiques le long de la marche.

Si l'on suppose que les crans de cette marche sont sans interaction, la fonction de corrélation du bord de marche $G(y)$ définie par la formule (III-5) diverge linéairement et reflète un comportement de marche au hasard (III-6).

$$G(y) = \langle (x(y) - x(0))^2 \rangle \quad (III-5)$$

$$G(y) = \langle (x(y) - x(0))^2 \rangle = b^2(\theta=0, T) y \quad (III-6)$$

où $b^2(\theta=0, T)$ est la diffusivité, définie par $b^2(T) = \langle u^2 \rangle$, égale au déplacement quadratique moyen du bord de marche, par site, perpendiculairement à la direction de la marche.

Pour une marche désorientée d'un angle θ ($\langle u \rangle = \tan(\theta) \neq 0$), une expression de $b^2(\theta, T)$ peut être obtenue dans l'approximation de la marche libre. La fonction de partition associée à la marche est définie par [6,9] :

$$Z(T, \mathbf{m}) = \sum_n \exp\left(\frac{-|n|E_k + \mathbf{m}}{kT}\right) \quad (III-7)$$

où $|n|E_k$ est l'énergie d'un cran de longueur n (modèle Absolute Solid on Solid -ASOS-) et μ le potentiel chimique associé aux crans. μ est relié à la direction moyenne des marches θ (ou à la densité de crans géométriques).

$$\text{On note : } z_0 = \exp\left(\frac{-E_k}{k \cdot T}\right) \quad X = \exp\left(\frac{-\mathbf{m}}{k \cdot T}\right) \quad (III-8)$$

La relation entre le potentiel chimique et l'orientation de la marche est obtenue en calculant le déplacement moyen par site de la marche :

$$\langle u \rangle = \frac{\sum n \cdot e^{-|n|E_k + m}}{Z(T, m)}$$

On obtient :

$$\langle u \rangle = \tan \theta = z_0 \frac{X^2 - 1}{(X - z_0)(X z_0 - 1)} \quad (III-9)$$

Connaissant $\langle u \rangle$, cette équation définit X (ou μ).

En calculant :

$$\langle u^2 \rangle = \frac{\sum n^2 \cdot e^{-|n|E_k + m}}{Z(T, m)}$$

On obtient pour la diffusivité $b^2(T) = \langle u^2 \rangle - \langle u \rangle^2$ l'expression :

$$b^2(\theta, T) = z_0 X \frac{(X^2 + 1)(1 + z_0^2) - 4X z_0}{(X - z_0)^2 (X z_0 - 1)^2} \quad (III-10)^*$$

C'est cette expression qu'il faut utiliser pour obtenir la valeur de l'énergie de cran pour une marche désorientée. A partir de la mesure, à $T=293$ K, de $b^2(q, T)=0.0438$ pour la marche moyenne (Figure III-16) et de la désorientation des marches $\theta=0.25^\circ$, on obtient une énergie de cran :

$$E_k(\text{marche moyenne}) = 1146 \text{ K}$$

Cette valeur sera discutée à la suite du calcul donnant les valeurs des E_k des deux marches appariées.

* Cette expression est équivalente à la formule donnée par Bartelt et al.[9] pour $\theta=0$ mais elle devient différente pour $\theta \neq 0$ comme le montre Barbier et al [6].

2 - Modèle d'une marche unique dans un potentiel extérieur

Considérons maintenant une marche placée dans un potentiel extérieur de type mur dur. Ce potentiel représente la condition de non croisement de la marche avec les marches voisines supposées fixes et rectilignes. Pour traiter ce modèle, une méthode standard est d'utiliser la méthode de matrice de transfert (à une dimension) [2] brièvement rappelée ci-dessous.

On décrit une configuration particulière de la marche de longueur N (avec des conditions aux limites périodiques) par la suite des positions h_n qu'elle occupe à l'ordonnée n (n variant de 1 à N). On considère un hamiltonien de la marche au site i de la forme :

$$H_i = Ek \cdot |h_{i+1} - h_i| + \frac{V(h_i) + V(h_{i+1})}{2}$$

Le premier terme de H est lié à l'énergie de formation des crans. Le second terme, symétrisé, traduit le potentiel d'interaction où $V(h_n)$ est par exemple un potentiel carré de type mur dur défini par : $V(h)=0$ pour $|h| < L$ et $V(h)=+\infty$ pour $|h| \geq L$.

Les configurations possibles de la marche dans ce potentiel définissent un ensemble d'états formant une base du système. Soit Ψ , un de ces état. Il est défini par des variables internes qui sont les positions de la marche sur chacun des sites de 0 à n :

$$|\Psi\rangle = |h_0, h_1 \dots h_n\rangle$$

Soit H l'hamiltonien de la marche complète, et H_i l'hamiltonien de la marche au site i.

$$H = \sum_i H_i$$

La fonction de partition totale dans la base choisie s'écrit :

$$Z = \sum_{\Psi} \langle \Psi | e^{-bH} | \Psi \rangle = \sum_{\Psi} \langle \Psi | \prod_i e^{-bH_i} | \Psi \rangle$$

où la somme sur Ψ indique la somme sur toutes les configurations possibles de la marche. Tous les opérateurs H_i étant identiques :

$$Z = \sum_{\Psi} \langle \Psi | e^{-bH_0} \cdot e^{-bH_1} \cdot e^{-bH_2} \dots e^{-bH_N} | \Psi \rangle = \sum_{\Psi} \langle \Psi | (e^{-bH_0})^N | \Psi \rangle$$

$$Z = \text{Trace}((e^{-bH_0})^N)$$

On définit la matrice de transfert MT par les éléments de matrice :

$$MT_{h,h'} = \langle h | e^{-bH_0} | h' \rangle$$

où h et h' sont les positions de la marche pour 2 sites adjacents. La taille de MT est donnée par le nombre de positions h possibles de la marche dans le potentiel. Sa trace étant indépendante de la base, on choisit de travailler dans la base de ses vecteurs propres. En diagonalisant MT, on obtient l'ensemble des valeurs propres Λ_p et des vecteurs propres Ψ_p associées. Dans la base Ψ_p , la fonction de partition s'écrit :

$$Z = \sum_p \langle \Psi_p | MT^N | \Psi_p \rangle = \sum_p (\Lambda_p)^N$$

La limite thermodynamique est atteinte en faisant tendre N à l'infini. On obtient alors qu'à l'équilibre thermodynamique, le système se trouve dans l'état propre Ψ_{vmax} associé à la valeur propre maximale (Λ_{max}) de la matrice de transfert.

$$Z = \Lambda_{\text{max}}^N$$

L'énergie libre par site s'écrit :

$$F = -kT \ln(\Lambda_{\text{max}})$$

La probabilité de trouver la marche sur le site origine h_0 à la position h_n (parmi toutes les positions possibles de la marche dans le potentiel) est donnée par :

$$P(h_n) = \frac{\sum_{\Psi} \langle \Psi | (h_0 = h_n) \cdot e^{-bH} | \Psi \rangle}{Z}$$

En introduisant N fois la relation de fermeture (dans la base $|h_0 \dots h_n\rangle$):

$$P(h_n) = \frac{\sum_{(h_0, h_1, \dots, h_p, \dots, h_N)} \langle h_0 | (h_0 = h_n) \cdot e^{-bH_0} | h_1 \rangle \langle h_1 | e^{-bH_1} | h_2 \rangle \dots \langle h_N | e^{-bH_N} | h_0 \rangle}{Z}$$

$$P(h_n) = \frac{\sum_{h_0} (h_0 = h_n) \cdot MT^N_{(h_0, h_0)}}{Z}$$

Cette relation peut aussi s'écrire dans la base des vecteurs propres :

$$P(h_n) = \frac{\sum \langle \Psi_p | (h_0 = h_n) \cdot MT^N | \Psi_p \rangle}{Z}$$

$$P(h_n) = \frac{\sum_{p,n,n'} \langle \Psi_p | h_n \rangle \langle h_n | h_0 = h_n | h'_n \rangle \langle h'_n | \Psi_p \rangle (\Lambda_p)^N}{Z}$$

On note les composantes des vecteurs propres $\langle h_n | \Psi_{vp} \rangle = \Psi_{vp}(n)$ et $\langle \Psi_{vp} | h_n \rangle = \overline{(\Psi_{vp}(n))}$. En effectuant la somme sur Ψ et h'_0 , et en remarquant que :

$$\langle h_n | h_0 = h_n | h'_n \rangle = \mathbf{d}(h_n, h'_n)$$

on obtient :

$$P(h(n)) = \frac{\sum (\Lambda_p)^N \cdot |\Psi_{vp}(n)|^2}{Z} = \sum_p \left[\frac{(\Lambda_p)^N}{\sum_{pp} (\Lambda_{pp})^N} \cdot |\Psi_{vp}(n)|^2 \right]$$

Pour N tendant vers l'infini, le terme associé à Λ_{\max} domine les sommes, d'où :

$$P(h(n)) = |\Psi_{vp=\Lambda_{\max}}(n)|^2$$

Le module carré des composantes du vecteur propre associé à la valeur propre maximale donne la probabilité de trouver la marche en chaque site h et donne donc l'histogramme de la position de la marche.

Cette méthode permet également le calcul de la fonction de corrélation pour une marche unique : $G(y)$

$$G(y) = \langle (h_y - h_0)^2 \rangle = \langle h_y^2 \rangle + \langle h_0^2 \rangle - \langle h_y \cdot h_0 \rangle = 2 \cdot (\langle h_0^2 \rangle - \langle h_y \cdot h_0 \rangle)$$

notons : $SG(y) = \langle h_y \cdot h_0 \rangle$

$$G(y) = 2[h_0^2 - SG(y)]$$

Dans la base des vecteurs propres, on peut réécrire :

$$SG(y) = \frac{\sum_{\Psi_{vp}} \langle \Psi_{vp} | h_0 \cdot h_y \cdot MT^N | \Psi_{vp} \rangle}{Z}$$

en introduisant 4 fois la relation de fermeture :

$$SG(y) = \frac{\sum_{\Psi_{vpp}} \sum_{\Psi_{vp}} \sum_{h_y} \sum_{h_0} \sum_{\Psi_{vp}} \langle \Psi_{vp} | h_0 \rangle h_0 \langle h_0 | MT^y | \Psi_{vpp} \rangle \langle \Psi_{vpp} | h_y \rangle h_y \langle h_y | \Psi_{vpp} \rangle \langle \Psi_{vpp} | MT^{N-y} | \Psi_{vp} \rangle}{Z}$$

$$SG(y) = \frac{\sum_{ppp} \sum_{pp} \sum_{h_y} \sum_{h_0} \sum_p \langle \Psi_{vp} | h_0 \rangle h_0 \langle h_0 | \Psi_{vpp} \rangle \Lambda_{pp}^y \langle \Psi_{vpp} | h_y \rangle h_y \langle h_y | \Psi_{vpp} \rangle \Lambda_{ppp}^{N-y} \langle \Psi_{vpp} | \Psi_{vp} \rangle}{Z}$$

$$SG(y) = \frac{\sum_{pp} \sum_{h_y} \sum_{h_0} \sum_p \langle \Psi_{vp} | h_0 \rangle h_0 \langle h_0 | \Psi_{vpp} \rangle \Lambda_{pp}^y \langle \Psi_{vpp} | h_y \rangle h_y \langle h_y | \Psi_{vp} \rangle \Lambda_p^{N-y}}{Z}$$

On fait ainsi apparaître les termes $\frac{\Lambda_{pp}^y \cdot \Lambda_p^{N-y}}{\sum_{ppp} \Lambda_{ppp}^N}$

Si Λ_p n'est pas égal à la valeur propre maximale, ces termes tendent vers 0 quand n tend vers l'infini. Pour $\Lambda_p = \Lambda_{\max}$:

$$SG(y) = \frac{\sum_{pp} \sum_{h_y} \sum_{h_0} \langle \Psi_{v \max} | h_0 \rangle h_0 \langle h_0 | \Psi_{vpp} \rangle \Lambda_{pp}^y \langle \Psi_{vpp} | h_y \rangle h_y \langle h_y | \Psi_{v \max} \rangle \Lambda_{\max}^{N-y}}{Z}$$

Λ_{pp} peut être égal à la valeur propre maximale ou une autre valeur propre $\Lambda_2, \Lambda_3, \dots$

$$SG(y) = \frac{\sum_{h_y} \sum_{h_0} \langle \Psi_{v \max} | h_0 \rangle h_0 \langle h_0 | \Psi_{\max} \rangle \Lambda_{\max}^y \langle \Psi_{\max} | h_y \rangle h_y \langle h_y | \Psi_{v \max} \rangle \Lambda_{\max}^{N-y}}{Z} + \frac{\sum_{h_y} \sum_{h_0} \langle \Psi_{v \max} | h_0 \rangle h_0 \langle h_0 | \Psi_{v2} \rangle \Lambda_2^y \langle \Psi_{v2} | h_y \rangle h_y \langle h_y | \Psi_{v \max} \rangle \Lambda_{\max}^{N-y}}{Z} + \dots + \dots$$

Le premier terme donne :

$$\begin{aligned} & \sum_{h_y} \sum_{h_0} \langle \Psi_{v \max} | h_0 \rangle h_0 \langle h_0 | \Psi_{v \max} \rangle \Lambda_{\max}^y \langle \Psi_{v \max} | h_y \rangle h_y \langle h_y | \Psi_{v \max} \rangle \Lambda_{\max}^{N-y} \\ &= \sum_j \sum_i \left[|\Psi_{v \max}(i)|^2 \cdot h_i \right] \cdot \left[|\Psi_{v \max}(j)|^2 \cdot h_j \right] = 0 \end{aligned}$$

Il est de la forme $\langle h \rangle \langle h \rangle = \langle h \rangle^2 = 0$, les sites étant indépendants.

Le deuxième terme donne :

$$\frac{\sum_{h_y} \sum_{h_0} \langle \Psi_{v_{\max}} | h_0 \rangle h_0 \langle h_0 | \Psi_{v_2} \rangle \Lambda_2^y \langle \Psi_{v_2} | h_y \rangle h_y \langle h_y | \Psi_{v_{\max}} \rangle \Lambda_{\max}^{N-y}}{\Lambda_{\max}^N}$$

$$= \left(\frac{\Lambda_2}{\Lambda_{\max}} \right)^y \sum_i \sum_j \Psi_{v_{\max}}(i) \cdot h_i \cdot \Psi_{v_2}(i) \cdot \Psi_{v_2}(j) \cdot h_j \cdot \Psi_{v_{\max}}(j)$$

On obtient :

$$G(y) = 2 \left[h_0^2 - \left(\frac{\Lambda_2}{\Lambda_{\max}} \right)^2 \cdot \sum_i \sum_i \Psi_{v_{\max}}(i) \cdot h_i \cdot \Psi_{v_2}(i) \cdot \Psi_{v_2}(j) \cdot h_j \cdot \Psi_{v_{\max}}(j) \right]$$

3 - Modèle de 2 marches couplées traité par la méthode de matrice de transfert

On se pose maintenant le problème de 2 marches (énergie de cran Ek1, Ek2) évoluant ensemble dans un potentiel. Dans notre modèle d'une face (1,1,11), on ne considère qu'un potentiel (V(h)) de type mur dur (on néglige l'interaction élastique entre paires) qui traduit l'interaction de non croisement avec les paires voisines. Sa demi largeur est donnée par la distance moyenne séparant deux couples de marches appariées. Il contraint donc les deux marches à évoluer sur 21 sites*. A chaque site n le long de y, on définit 2 variables associées à la position de la marche supérieure (1) et de la marche inférieure (2) : h1_n et h2_n. Les variables h1 et h2 peuvent prendre toutes les valeurs de position h_i avec une condition supplémentaire de non croisement qui impose h1 < h2. D'après les observations expérimentales (Figure III-17), il n'existe que 3 distances possibles séparant les deux marches appariées (0.5a₀, 1.5a₀, 2.5a₀). A chaque distance, on associe une valeur W(h1-h2) (W0=0, W1, W2) de l'énergie d'interaction entre les deux marches. Ceci limite le nombre de configurations à considérer. Ces conditions définissent la taille de la matrice de transfert (60 x 60). On peut également introduire une quatrième valeur du potentiel (W3) pour une distance entre marches de 3.5 a₀ pour laquelle on doit obtenir une probabilité négligeable (Figure III-19).

* la marche supérieure peut avancer ou reculer de 10 sites de même pour la marche inférieure

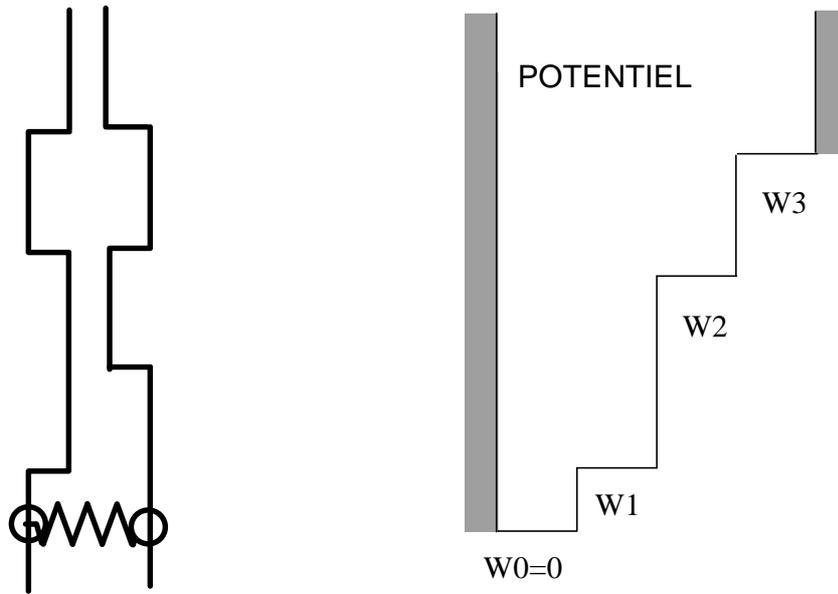


Figure III-19 Potentiel d'interaction entre la marche supérieure et la marche inférieure

L'hamiltonien associé au système s'écrit (modèle ASOS) :

$$H(h1_0, h2_0, h1_1, h2_1, \dots, h1_N, h2_N) = \sum_n H_n$$

avec

$$H_n = Ek1|h1_{n+1} - h1_n| + Ek2|h2_{n+1} - h2_n| + \frac{V(h1_n) + V(h1_{n+1})}{2} + \frac{V(h2_n) + V(h2_{n+1})}{2} + \frac{W(h1_n - h2_n) + W(h1_{n+1} - h2_{n+1})}{2}$$

La procédure de calcul par matrice de transfert est identique au calcul précédent. La fonction de partition des marches s'écrit:

$$Z = \sum_{\{h1_0, h2_0, \dots, h1_N, h2_N\}} \exp\left(-\frac{H(h1_0, h2_0, \dots, h1_N, h2_N)}{kT}\right) = \text{Tr}(MT^N)$$

On calcule les valeurs propres de la matrice de transfert MT. Le module carré des composantes du vecteur propre associé à la valeur propre maximale de la matrice de transfert donne la distribution des marches, d'où l'on tire l'histogramme des largeurs des terrasses ($h1 - h2$).

On calcule ensuite la fonction de corrélation pour chacune des marches $G1(y)$ et $G2(y)$ dont les énergies de cran sont notées respectivement $Ek1$ et $Ek2$. Les paramètres du modèle (énergies de crans et potentiels d'interactions entre marches) sont alors ajustés pour reproduire l'histogramme des largeurs de terrasses entre marches appariées

ainsi que les fonctions de corrélation expérimentales. Le résultat de ces ajustements sont donnés sur la Figure III-20 et la Figure III-21.

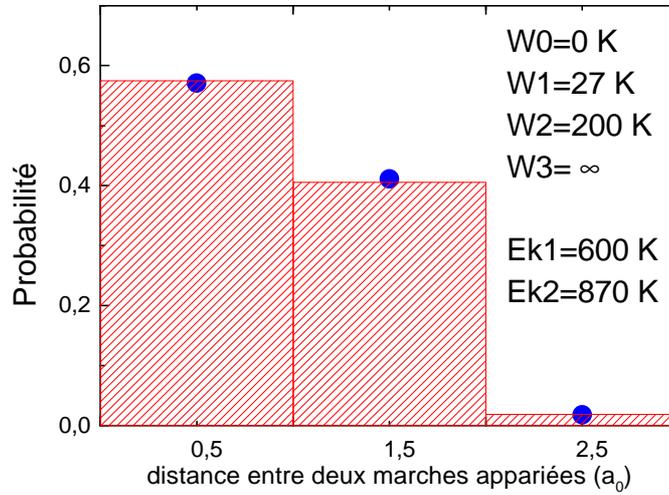


Figure III-20 Histogramme expérimental des largeurs de terrasses entre marches appariées. Les points donnent les valeurs théoriques calculées avec les paramètres $W_0=0$, W_1 , W_2 , W_3 , E_{k1} et E_{k2} indiqués.

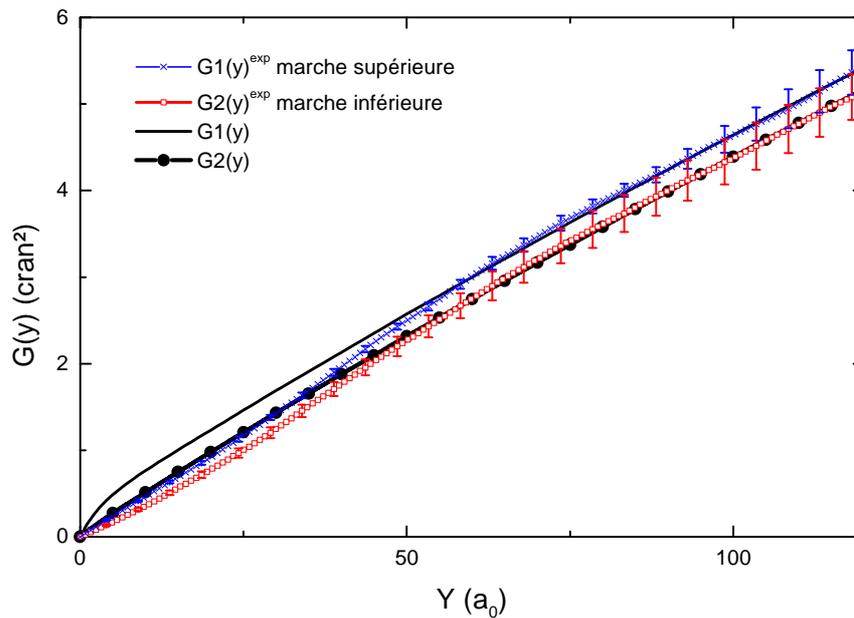


Figure III-21 Fonctions de corrélation $G_1(y)$, $G_2(y)$ expérimentales et calculées.

Nous avons vérifié que ces résultats sont indépendants de la largeur exact du potentiel mur dur $V(h)$. L'interaction à longue distance entre paires de marches est faibles et ne modifie pas le comportement interne d'une paire.

L'histogramme expérimental est bien reproduit comme le montre la Figure III-20. Concernant les fonctions de corrélation, un bon accord est obtenu pour des distances supérieures à 50 sites. Cependant quelque soit la valeur des paramètres, le calcul théorique ne reproduit pas convenablement les comportements des fonctions de corrélation expérimentales aux courtes distances. Les données expérimentales montrent un courbure positive tandis que les fonctions de corrélations calculées ne peuvent présenter qu'une courbure négative.

Les deux fonctions de corrélations expérimentales deviennent parallèles et séparées au delà des barres d'erreurs pour les longues distances ($> 60 a_0$). Ceci implique que E_{k1} est différent de E_{k2} . Pour $E_{k1}=E_{k2}$ les deux fonctions de corrélations seraient identiques par raison de symétries. $G1(Y)^{exp}$ et $G2(Y)^{exp}$ sont parallèles, la différence $\Delta G(Y)^{exp} = |G1(Y)^{exp} - G2(Y)^{exp}|$ aux longues distances ne dépend alors que de $|E_{k1} - E_{k2}|$. Le calcul de $\Delta G(Y)$ permet d'obtenir une valeur précise de cet écart d'énergie. La Figure III-22 montre bien que l'accord entre notre modèle et les valeurs expérimentales ne se fait que pour une distance supérieure à 50 sites.

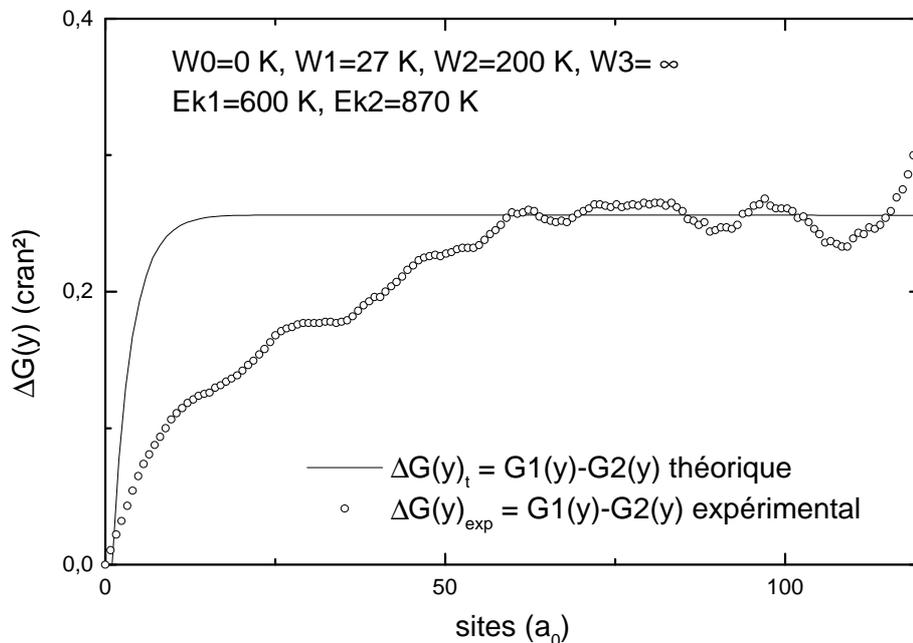


Figure III-22 Différence des fonctions de corrélation $\Delta G(Y)$.

Deux causes pourraient expliquer le comportement surprenant de la mesure expérimentale.

- ◆ Une température d'équilibre variant avec la distance.
- ◆ Une interaction entre crans de la marche supérieure et inférieure que nous n'avons pas prise en compte dans notre modèle

Des observations STM à une température supérieure à la température ambiante devraient permettre de résoudre ce problème. Cette incertitude sur les comportements à courte distance des fonctions de corrélation ne peut changer l'ordre de grandeur des énergies de crans mesurées.

Les valeurs des paramètres obtenus pour une température d'équilibre de 293 K donnent une énergie de cran $E_{k1} = 600$ K pour la marche supérieure, $E_{k2} = 870$ K pour la marche inférieure et les valeurs suivantes du potentiel d'interaction entre marches d'une même paire : $W_0 = 0$ K, $W_1 = 27$ K et $W_2 = 200$ K ($W_3 > 350$ K). On rappelle que l'énergie de cran effective liée à la marche moyenne est $E_k = 1146$ K.

On peut comparer les énergies de crans mesurées pour l'alliage à l'énergie de cran pour une face vicinale de cuivre même si les deux surfaces présentent des aspects morphologiques très différents. Les énergies de crans sont bien inférieures à celle mesurée par L. Masson [6] sur une face Cu(1,1,11) ($E_k = 1430$ K). Cette mesure tient compte du potentiel d'interaction élastique entre marches en A/L^2 , $A = 70$ K. Il est aujourd'hui encore difficile d'expliquer cette différence importante entre les marches de l'alliage et celle du cuivre. Un modèle de statique moléculaire [10] utilisant un potentiel de type Guillopé-Legrand [11], a permis de reproduire de façon satisfaisante ($E_k = 1400$ K) l'énergie mesurée dans le cas de Cu (1,1,11). Une démarche semblable appliquée au cas de l'alliage permettra peut-être de comprendre l'ordre de grandeur des énergies mesurées.

d) Extrapolation haute température

On définit l'asymétrie (δL_0) des terrasses comme la différence de longueur entre deux terrasses adjacentes. δL_0 est compris entre 5 (marches parfaitement appariées) et 0 (marches équidistantes) (Figure III-23).

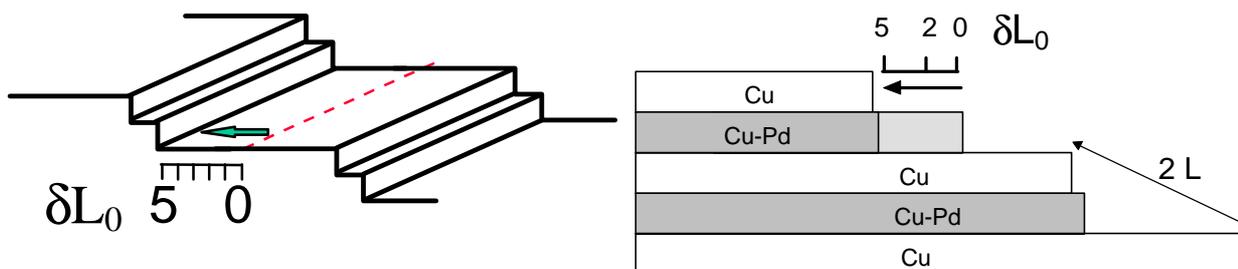


Figure III-23 Définition du paramètre δL_0 décrivant l'asymétrie des terrasses.

L'asymétrie moyenne mesurée sur les images STM est de $4.56 a_0$. A l'aide de notre modèle on peut extrapoler cette valeur en calculant les histogrammes des distances entre marche pour des température plus élevées. Deux calculs ont été réalisés pour un système à 3 sites ($Ek_1, Ek_2, W_0, W_1, W_2, W_3 = \infty$) (-○- Figure III-24) et pour un système à 4 sites ($Ek_1, Ek_2, W_0, W_1, W_2$ et $W_3 = 350$ K) (-▲- Figure III-24). Ces deux courbes définissent une borne inférieure et supérieure de notre extrapolation, compte tenu des approximations du modèle.

Cette extrapolation sera utile pour interpréter l'évolution en température de la surface telle que nous l'avons étudiée en diffraction d'hélium (III-II page 90) et par diffraction de rayons X (III-III page 98).

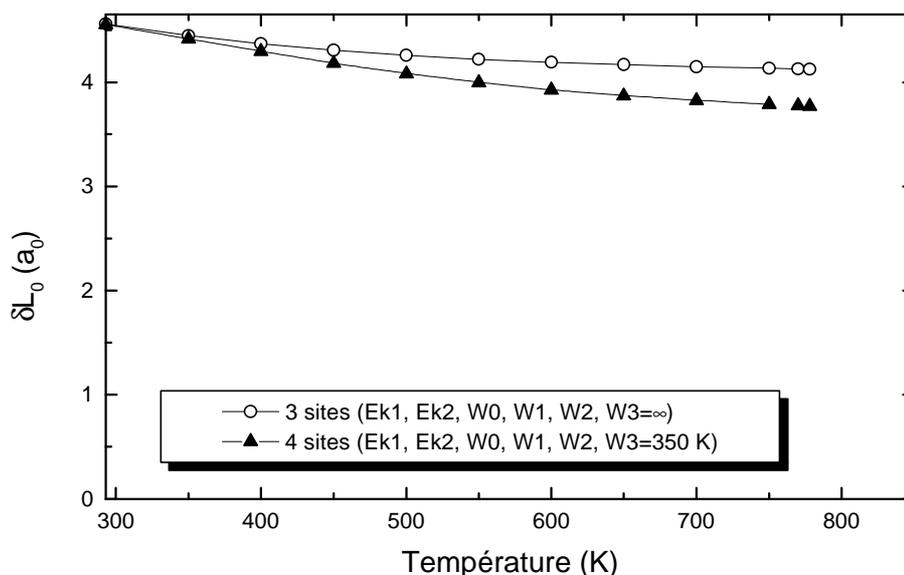


Figure III-24 Extrapolation haute température de l'asymétrie des terrasses.

e) Conclusion sur les expériences STM

Cette étude en microscopie à effet tunnel a permis de décrire qualitativement et quantitativement la surface de l'alliage $\text{Cu}_{83}\text{Pd}_{17}(1,1,11)$, à l'équilibre thermodynamique ($T < T_c$) et de déterminer les paramètres énergétiques fondamentaux de la surface (énergie de formation de cran E_k et potentiel d'interaction entre marches d'une même paire) :

- ◆ Les marches sont appariées. La valeur moyenne de l'asymétrie des terrasses est $\delta L_0 = 4.56 a_0$ à $T = 293 \text{ K}$.
- ◆ Les marches sont appariées en domaines, séparés par des parois d'antiphase.
- ◆ Les terrasses sont pures cuivre.
- ◆ Par une analyse statistique des images nous avons mesuré les fonctions de corrélation $G(y)$ des bords de marche et la distribution des largeurs de terrasses séparant deux marches appariées.
- ◆ L'énergie de cran mesurée sur la marche moyenne est : $E_k = 1146 \text{ K}$
- ◆ Un calcul par matrice de transfert d'un modèle de deux marches appariées dans un potentiel, a permis de reproduire l'histogramme mesuré et, pour des longueurs supérieures à $50 a_0$, les fonctions de corrélation expérimentales. On trouve respectivement pour la marche inférieure et supérieure $E_{\text{kinf}} = 600 \text{ K}$ et $E_{\text{ksup}} = 870 \text{ K}$ et $W_0 = 0$, $W_1 = 27 \text{ K}$ et $W_2 = 200 \text{ K}$ ($W_3 > 350 \text{ K}$) pour les valeurs du potentiel associées aux distances possibles entre marches (0.5 à $3.5 a_0$).

II - Etude en Température par diffraction d'atomes d'hélium neutres.

La technique de la diffraction d'hélium permet d'observer de façon aisée l'évolution en température de la distribution des marches sur une surface. C'est dans ce but que nous l'avons utilisée.

1° Température ambiante

La Figure III-25 est un spectre à 293 K caractéristique de la face $\text{Cu}_{83}\text{Pd}_{17}(1,1,11)$ ordonnée (48h de recuit à $T_c - T = 15 \text{ K}$). Pour des conditions d'incidence $\theta_i = 46^\circ$, $k = 6.4 \text{ \AA}^{-1}$, 3 pics sont observables (2,0) (2.5,0) (3,0) (unités $(2\pi/L, 2\pi/a_0)$).

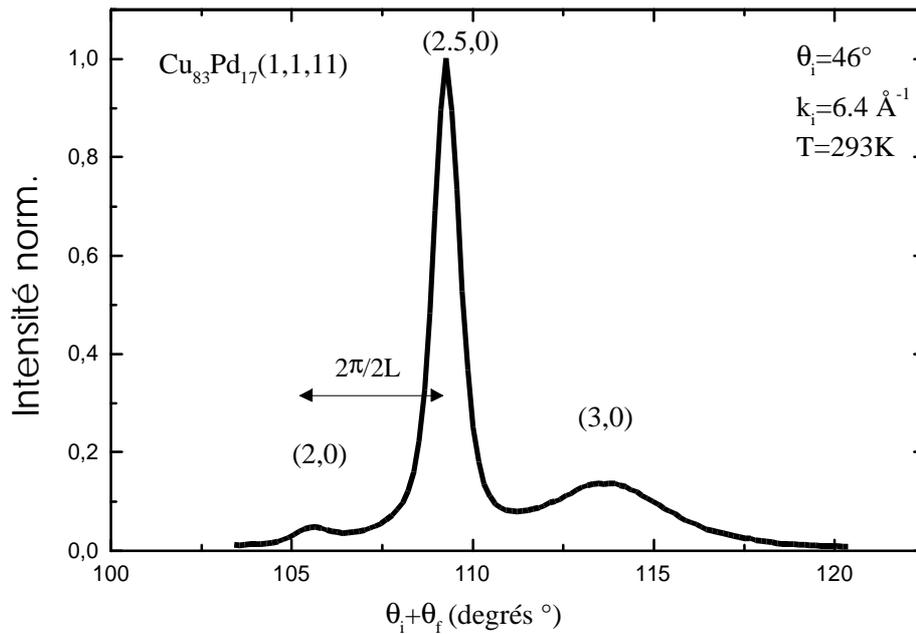


Figure III-25 Spectre de diffraction d'hélium de $\text{Cu}_{83}\text{Pd}_{17}(1,1,11)$ à 293 K.

Aucun pic n'a été observé hors du plan d'incidence. Une maille rectangulaire ($a_0 \times 2L$), formée de terrasses non corruguées et asymétriques (Figure III-26), est parfaitement compatible avec cette observation expérimentale.

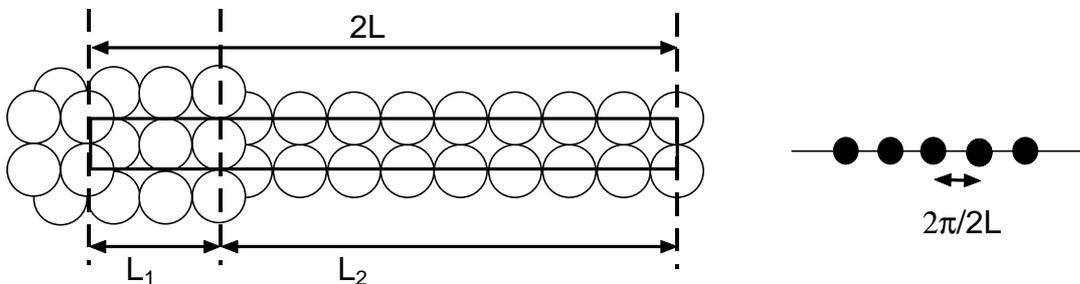


Figure III-26 Réseau réel et réseau réciproque d'une face vicinale présentant des terrasses asymétriques.

A titre de comparaison, nous avons reporté sur la Figure III-27 un spectre à 293 K de la face $\text{Cu}(1,1,11)$ enregistré pour des conditions d'incidence identiques au spectre Figure III-25. Seuls les pics (2,0) et (3,0) sont observables. Ils rendent compte de la période L de la surface simple marche (voir Chapitre II). La distance séparant les pics dans le réseau réciproque est multipliée par deux.

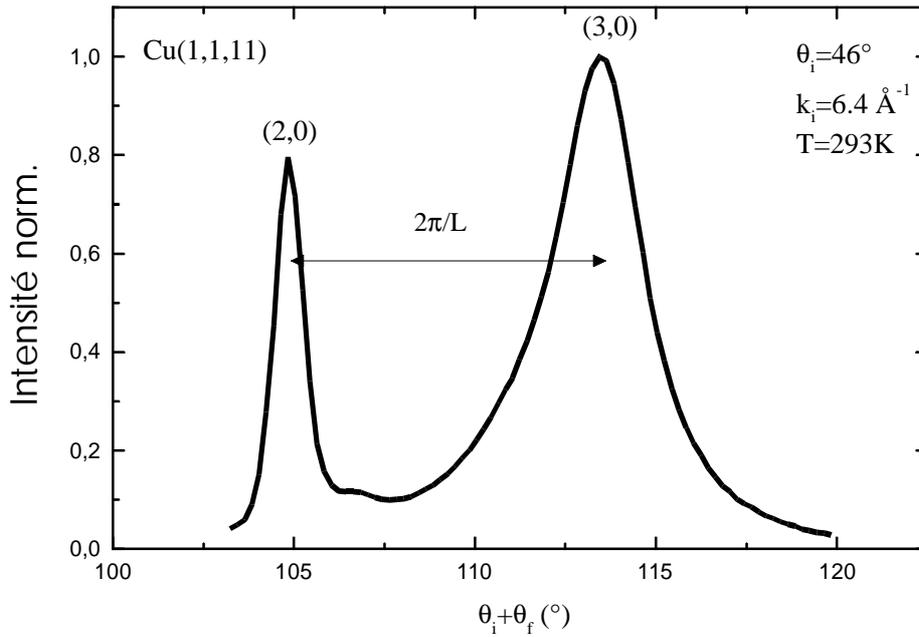


Figure III-27 Spectre de diffraction d'hélium de Cu(1,1,11) à 293 K

La relation (III-11) donnée chapitre II, permet le calcul de l'intensité des pics de diffraction (0, p) d'une face vicinale régulière dans l'approximation cinématique :

$$I_{surface}(\mathbf{q}i, p) = A_0^2 \left(\frac{\sin^2 \left(\frac{\Delta \vec{k}(\mathbf{q}i) \cdot \vec{L}_0}{2} \right)}{\sin^2 \left(\frac{\Delta \vec{k}(\mathbf{q}i) \cdot \vec{a}_0}{2} \right)} \right) \left(\sum_{p=-\infty}^{p=+\infty} d(\Delta \vec{k} \cdot \vec{L} - 2pp) \right)^2 \quad (III-11)$$

où $\vec{L}_0 = N|\vec{a}_0|$ est la largeur de la terrasse.

Cette relation montre que l'intensité d'un pic de diffraction (p, 0) passe par un maximum pour un angle d'incidence où $\Delta \vec{k} \cdot \vec{a}_0 = 0$ (phase) et décroît de part et d'autre de cette position. La largeur de cette variation d'intensité est liée à la largeur des terrasses (voir chapitre II, fig. II-6). Pour l'étude de la surface ordonnée de l'alliage $\text{Cu}_{83}\text{Pd}_{17}(1,1,11)$, nous avons donc enregistré les spectres de diffraction, en fonction de l'angle d'incidence. Les aires des pics de diffraction sont mesurés dans l'espace réciproque. On représente alors ces intensité intégrées en fonction de la phase ($\Delta \vec{k} \cdot \vec{a}_0$) par rapport au paramètre de maille de terrasse a_0 (Figure III-28).

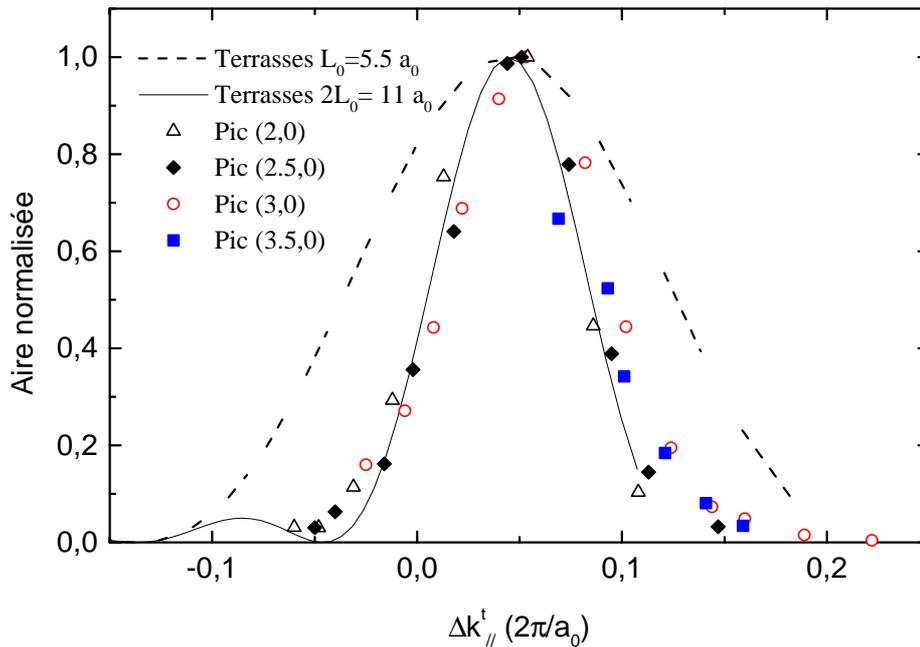


Figure III-28 Aire des pics (2,0) (2,5,0) et (3,0) en fonction du transfert de moment parallèle à la surface. La courbe continue est le résultat du calcul avec la relation (III-11) pour des marches appariées (terrasses $2L_0$). La courbe discontinue est pour des marches simples séparées de L .

Les aires des pics de diffraction suivent la loi (III-11) pour une largeur de terrasse de $2L_0$. Ainsi l'étude par diffraction d'hélium permet de confirmer la structure de marches appariées observée par microscopie tunnel. La diffraction est une vue moyenne de la surface qui montre que le réseau de marches appariées est uniforme sur l'ensemble de la surface de l'alliage.

2° Etude à $T > T_c$

La Figure III-29 montre l'enregistrement d'un spectre à température ambiante (a) et un spectre à $T=780\text{K} > T_c$ (b). Les spectres sont très différents. Les pics à $T > T_c$ ne sont plus distants de $2\pi/2L$ mais de $2\pi/L$. La période de la surface est passée de $2L$ à L (Figure III-29). Au dessus de T_c , les marches sont donc simples et régulièrement espacées.

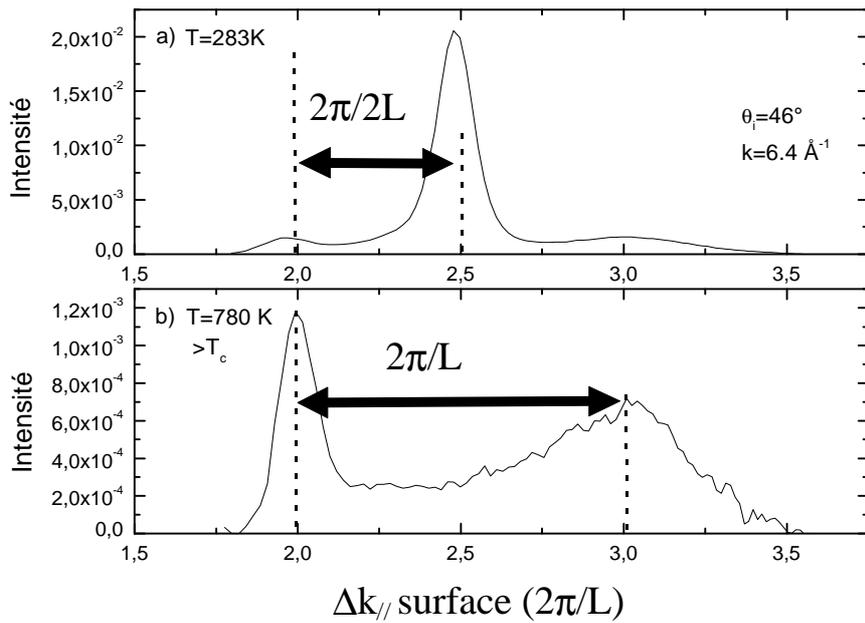


Figure III-29 Comparaison des spectres hélium de $\text{Cu}_{83}\text{Pd}_{17}(1,1,1)$ pour a) $T=293\text{K}$ et b) $T>T_c$ (780K)

Pour confirmer le passage d'une longueur de terrasse de $2L_0$ à L_0 , nous avons comme précédemment mesuré l'intensité intégrée des pics en fonction de l'angle d'incidence à $T>T_c$ (Figure III-30). Toutes les intensités mesurées sont corrigées de l'atténuation thermique qui dépend des conditions de diffraction (cf. Chapitre II-5).

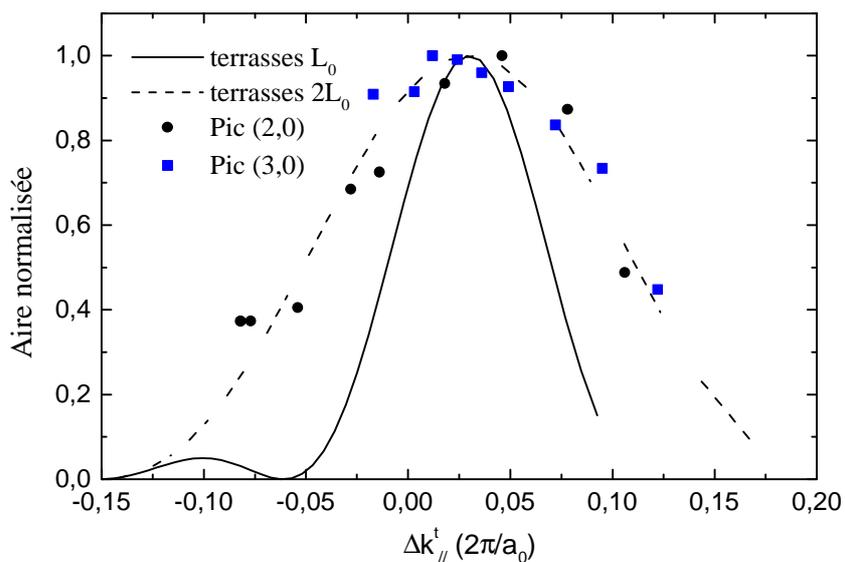


Figure III-30 Aire des pics (2,0) et (3,0) en fonction du transfert de moment parallèle à la surface. Les courbes sont le résultat du calcul (III-11) pour deux valeurs de L_0 .

La variation des intensités intégrées des pics (2,0) et (3,0) suit la courbe théorique pour une longueur de terrasse $L_0=5.5 a_0$. Cette mesure peut être directement comparée à une mesure identique faite sur Cu(1,1,11) à $T=293$ K (Figure III-31).

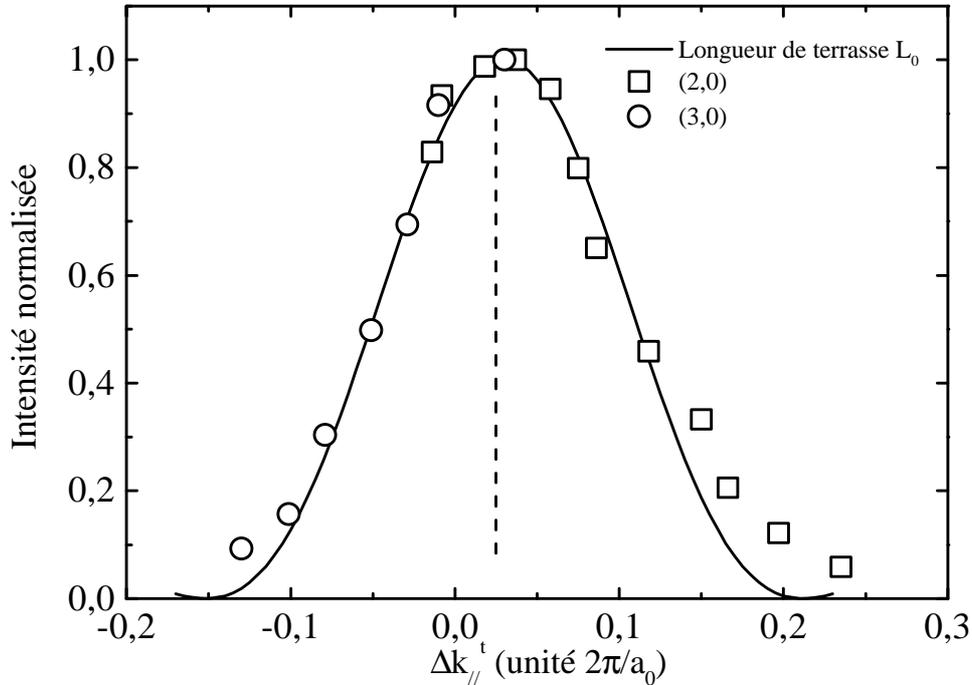


Figure III-31 Aire des pics (2,0) et (3,0) en fonction du transfert de moment parallèle aux terrasses (ou phase). La courbe continue est le résultat du calcul avec la fonction (III-11) pour des marches simples $L_0=5.5 a_0$.

On en conclut qu'à une température supérieure à la température de transition ordre-désordre, la surface présente des terrasses simples (L_0) comme pour Cu(1,1,11). Ce phénomène avait déjà été observé en diffraction d'hélium par L. Barbier *et al.* [12] sur une face vicinale $\text{Cu}_{83}\text{Pd}_{17}$ de (110). Il faut cependant noter qu'ils ont observé une transition abrupte entre les deux états pour une température voisine de T_c .

Après cette caractérisation de l'état de surface pour $T < T_c$ (marches appariées) et l'état $T > T_c$ (marches simples), cette étude est complétée par le suivi de l'évolution de la morphologie entre ces deux états en fonction de la température.

3° Evolution de la morphologie en fonction de la Température

Nous avons enregistré les spectres de diffraction pour différentes températures pour un angle d'incidence de 46° . Expérimentalement cette incidence n'est pas la valeur

exacte où le pic (2.5,0) est en phase par rapport à a_0 . Mais c'est pour ces conditions que le pic demi-entier (2.5,0), est entouré des pics (2,0) et (3,0) d'intensité comparable et peuvent donc être séparément intégrés. Pour $T \ll T_c$, le pic (2.5,0) domine le spectre et peut donc être suivi tout au long de son évolution en température. La Figure III-32 montre le rapport de l'intensité de ce pic, caractéristique des marches appariées, sur l'intensité totale des pics.

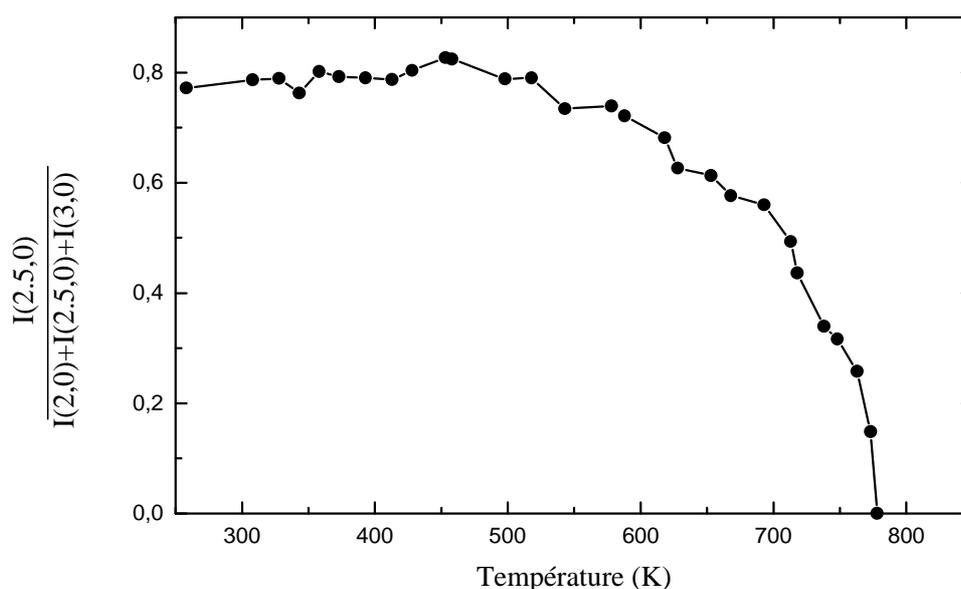


Figure III-32 Evolution du pic (2.5,0) en fonction de la température.

La disparition du pic (2.5,0) est progressive jusqu'à une température proche de $T_c = 778$ K. Les pics (2,0) et (3,0) voient leur intensité augmenter dans la région proche de T_c . La transition morphologique marche appariée - marches simples débute bien en dessous de T_c , (vers $T = 500$ K) et apparaît continue jusqu'à T_c . Pour l'angle d'incidence considéré (46°), on peut extraire du rapport d'intensité des pics mesurés l'asymétrie des terrasses (δL_0).

L'étude STM à 293 K nous a permis de mesurer précisément la distance moyenne séparant deux marches appariées. Les marches sont distantes de $0.94 a_0$ en moyenne, ce qui nous donne une asymétrie $\delta L_0 = 4.56 a_0$ à 293 K (Figure III-24).

L'amplitude diffusée par une terrasse de largeur L_0 est donnée par :

$$A(\mathbf{q}_i, \mathbf{q}_f, L_0) = A_0 \cdot \left[\frac{1 - \exp(i \cdot \Delta \vec{K}'_{//} \cdot \vec{L}_0)}{1 - \exp(i \cdot \Delta \vec{K}'_{//} \cdot \vec{a}_0)} \right]$$

si l'on considère maintenant deux terrasses adjacentes de largeur différente ($L_1 = L_0 + \delta L_0$ et $L_2 = L_0 - \delta L_0$), l'intensité résultante est donnée par :

$$I_{\text{asymétrique}} = \left[\frac{A(\mathbf{q}_i, \mathbf{q}_f, L_1) + A(\mathbf{q}_i, \mathbf{q}_f, L_2) \cdot \exp(i \cdot \Delta \vec{K}'_{//} \cdot \vec{L}_1 + i \cdot \Delta \vec{K}'_{\perp} \cdot \vec{h})}{L_1 + L_2} \right]^2 \quad (\text{III-12})$$

La relation (III-12) permet de calculer le rapport de l'intensité du pic (2.5,0) sur la somme des intensité des pics (2,0), (2.5,0) et (3,0) pour l'angle d'incidence correspondant à nos mesures (46°). Dans ce calcul, l'amplitude de diffusion A_0 associée aux pics (2,0) (2.5,0) (3,0), a été choisie égale à celle mesurée en position phase. On obtient ainsi l'évolution de l'asymétrie des terrasses en fonction de la température (Figure III-33).

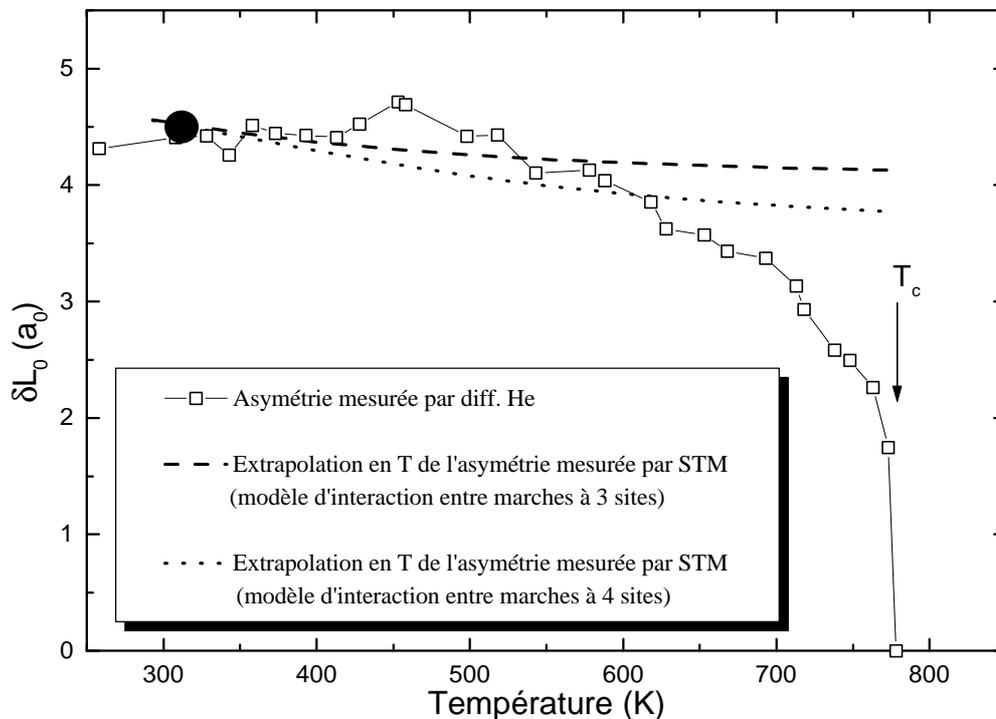


Figure III-33 Evolution de l'asymétrie en fonction de la température. Le point noir donne la valeur moyenne de l'asymétrie mesurée par STM et les courbes, l'extrapolation en température calculée.

La courbe obtenue par diffraction d'hélium devient, pour $T > 650\text{K}$, très différente de l'extrapolation en température tirée des mesures STM. On peut donc penser qu'au delà de cette température les paramètres énergétiques mesurés E_k , W_1 , W_2 sont modifiés. Il faut cependant noter à ce stade de notre étude, que la localisation précise de la température de transition chimique ordre-désordre T_c est capitale pour comprendre le phénomène. L'erreur absolue sur la mesure de la température ($\pm 20\text{ K}$) ne nous permet pas d'affirmer si la température de la transition morphologique ($\delta L_0=0$) se situe exactement à T_c et si elle est bien liée à la transition d'ordre chimique.

4° Conclusion des résultats par diffraction d'hélium

L'étude par diffraction d'hélium apporte d'importants renseignements sur le comportement en température de la surface. Plus particulièrement, nous avons montré que la morphologie passait d'une structure de marches appariées à une morphologie de marches simples identique à $\text{Cu}(1,1,11)$ au delà de la température de transition chimique ordre-désordre. Cette évolution se fait de façon progressive pour $T < T_c$.

La diffraction d'hélium ne permet pas d'affirmer si la transition morphologique est due à des excitations thermiques ou à la modification de l'ordre chimique. La différence entre l'asymétrie mesurée en diffraction d'hélium et l'extrapolation en température de la mesure par STM, nous indique cependant une modification possible de l'interaction entre marches à l'approche de T_c .

Les deux études précédentes (par STM et diffraction d'hélium) ont montré que le changement de morphologie de la surface se produisait à une température proche de la température critique de transition d'ordre chimique en volume. Pour établir le lien entre l'évolution de la morphologie de la surface et celle de l'ordre chimique, nous avons utilisé une troisième technique : la diffraction de rayons X sensible à ces deux paramètres.

III - Etude de la transition par diffraction de Rayons X

Les études par STM et diffraction d'hélium, qui ont précédé l'étude rayons X, nous apportent une parfaite connaissance de la structure de la surface et de son

évolution en température. Ces informations sur la structure nous ont permis de définir un modèle pour l'évolution des intensités en diffraction X que nous allons tout d'abord présenter (chapitre III-I à III-IV).

La structure du réseau réciproque de volume vu en diffraction de rayons X a été présentée au chapitre II ainsi que la diffraction sur un demi-volume (présentant une surface [001]). Pour comprendre le spectre de diffraction de rayons X en présence d'une surface vicinale d'alliage, nous présenterons successivement le cas, plus simple, d'une face vicinale d'un cristal pur cuivre (chapitre III-III-1) puis celui de l'alliage $\text{Cu}_{83}\text{Pd}_{17}$ (chapitre III-III-2).

1° Définition du réseau réel, réseau réciproque. Notations cristal CFC.

Dans ce chapitre nous allons définir successivement:

- ◆ Les repères liés au réseau réel et au réseau réciproque de volume,
- ◆ Un repère du réseau réel lié à la surface,
- ◆ Un repère du réseau réciproque lié aux tiges de troncature.

Ces différents repères ont chacun leur utilité : en diffraction de rayons X, un repère naturel du réseau réciproque est la base liée au volume. Pour le calcul des intensités des tiges, il est plus pratique d'utiliser un repère du réseau réel lié à la surface (1,1,11). Un repère du réseau réciproque lié à la surface est aussi utile pour décrire le réseau de tiges. Dans la pratique, son utilisation est assez peu naturelle, c'est pourquoi les tiges seront par la suite repérées par un noeud du réseau réciproque de volume qu'elles traversent (en général le plus proche du plan de surface).

Le repère lié au volume est défini de façon classique en considérant un cristal de type cubique à faces centrées pur cuivre. Son réseau réciproque est cubique centré (Figure III-34).

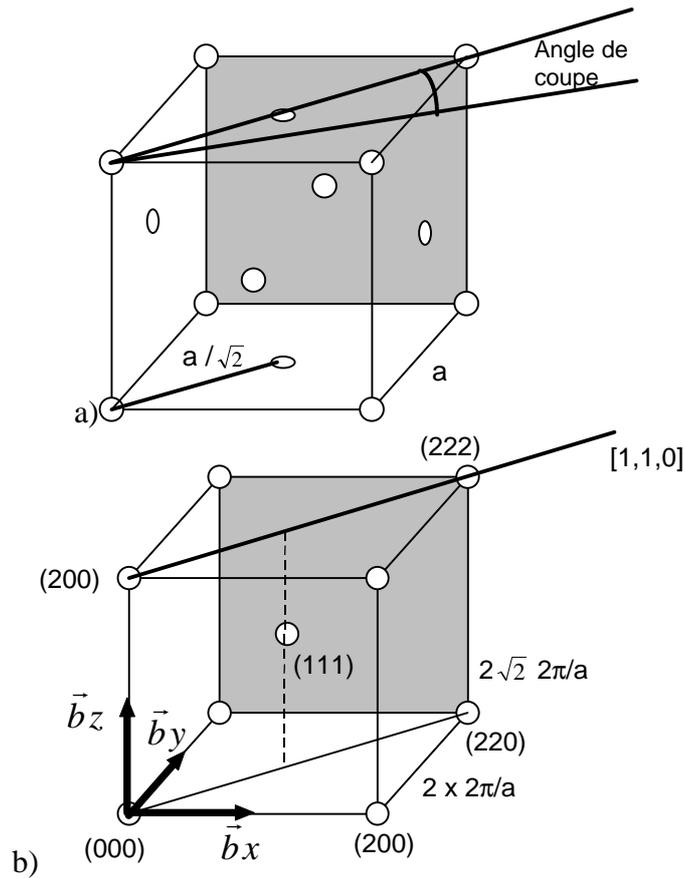


Figure III-34 Réseaux: a) cubique faces centrées (espace réel) b) cubique centré (espace réciproque)

On définit Figure III-34 le repère cubique du réseau réciproque de volume dont les vecteurs de base $(\vec{b}_x, \vec{b}_y, \vec{b}_z)$ ont pour norme $(\frac{2\mathbf{p}}{a}, \frac{2\mathbf{p}}{a}, \frac{2\mathbf{p}}{a})$. On note les coordonnées des pics de Bragg résultant de la diffraction de volume : $(h_v, k_v, l_v)_v$. Les pics de Bragg du réseau réciproque cubique centré correspondent aux noeuds dont les indices $(h_v, k_v, l_v)_v$ ont même parité.

La face vicinale (1,1,11) est obtenue en coupant le cristal avec un angle α (= 7.32°) par rapport au plan (001) dans la direction $[\bar{1}, \bar{1}, 0]$. La surface obtenue est rappelée Figure III-35. Il est utile de définir un repère du réseau réel $(\vec{a}_x, \vec{a}_y, \vec{a}_z)$ défini Figure III-35. (\vec{a}_x, \vec{a}_y) définissent la maille du plan de surface; \vec{a}_z est le décalage entre plan successif (1,1,11) avec $|\vec{a}_x| = 2L, |\vec{a}_y| = a_0, |\vec{a}_z| = a_0$.

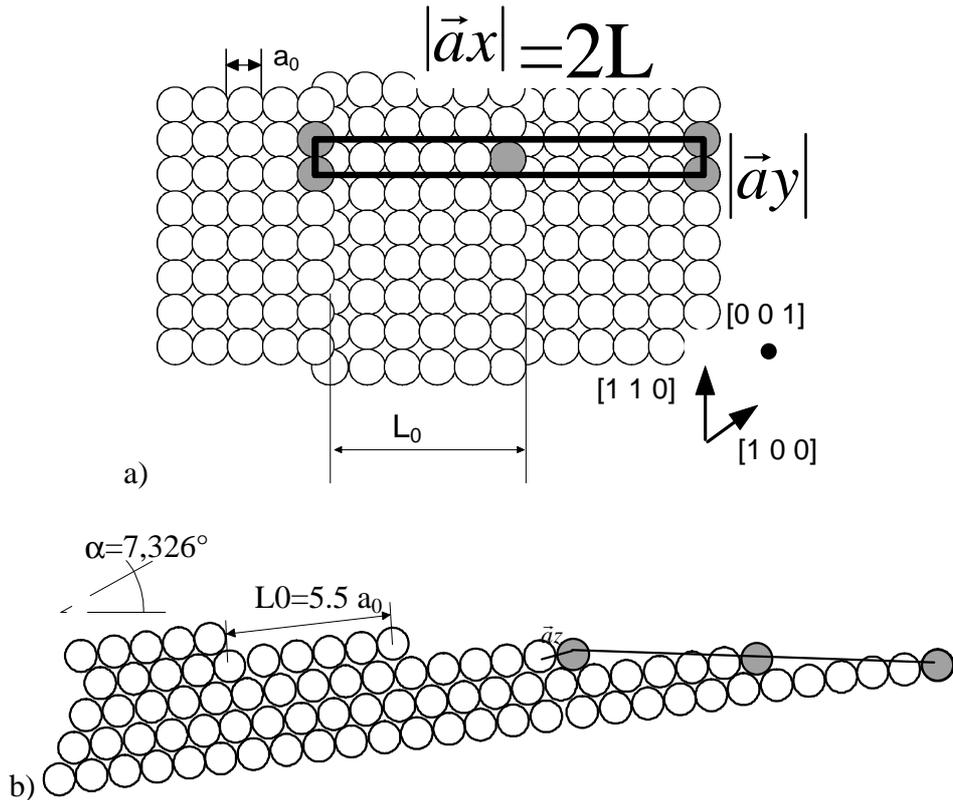


Figure III-35 Repère du réseau réel lié à la surface (1,1,1). On note la maille de surface centrée ($|\vec{a}_x|, |\vec{a}_y|$)
a) vu de dessus b) vu de côté

On note x_0, z_0 les projections de a_z parallèlement et perpendiculairement à la surface (Figure III-36) :

$$x_0 = a_0 \cdot \cos(\alpha) \text{ et } z_0 = a_0 \cdot \sin(\alpha)$$

Dans ce repère les atomes ont pour coordonnées (n_x, n_y, n_z) .

Contrairement à la diffraction d'hélium qui ne voit qu'un réseau unidimensionnel de marches ($a_0 \times L$), les rayons X voient un réseau de surface centré ($a_x(=2L) \times a_y(=a_0)$).

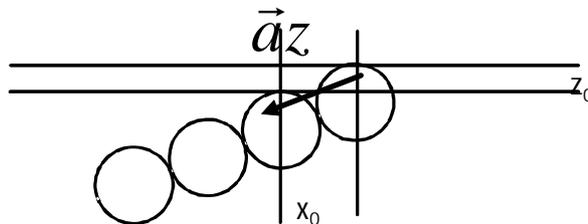


Figure III-36 Projection du vecteur de base \vec{a}_z parallèlement et perpendiculairement à la surface (1,1,1). Les traits horizontaux définissent deux plans successifs (1,1,1).

Le réseau réciproque d'un demi-volume est constitué de plusieurs éléments (chapitre II):

- ◆ Pics de Bragg résultant de la diffraction de volume.
- ◆ Tiges de troncature perpendiculaires à la surface, issues de chacun des pics de Bragg de volume.
- ◆ Eventuellement des tiges de troncature perpendiculaires à la surface et résultant d'un motif périodique présent uniquement dans les plans de surface.

Un coupe de ce réseau réciproque dans le plan de la désorientation est donnée Figure III-37. La cellule unitaire du réseau réciproque de volume est un cube centré incliné par rapport au plan de surface d'un angle égal à l'angle de désorientation de la surface.

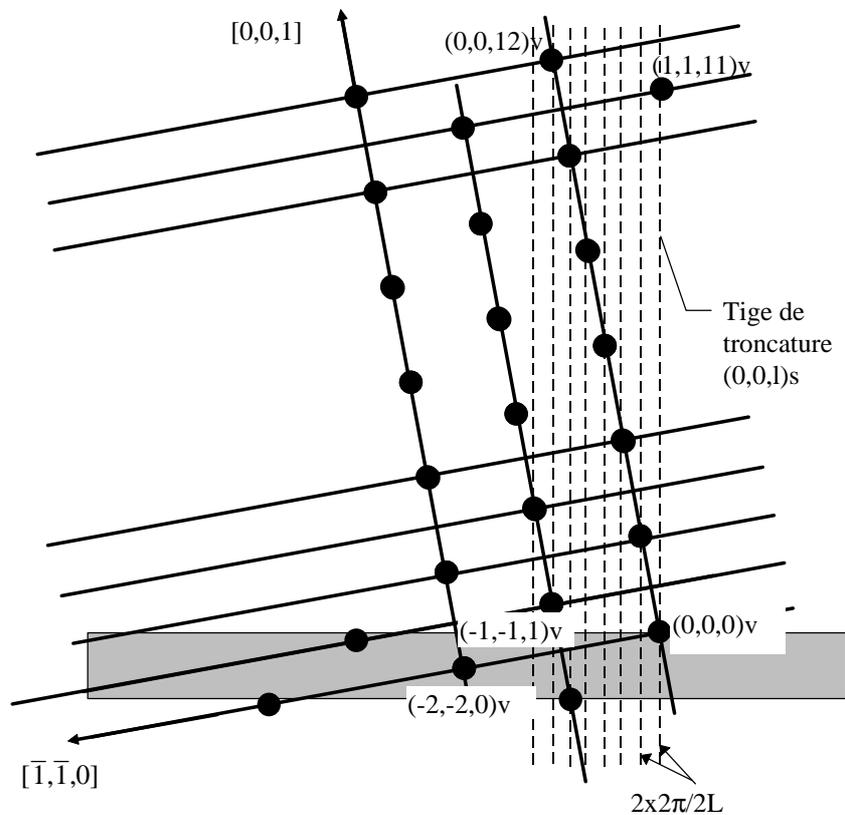


Figure III-37 Réseau réciproque d'une face $(1,1,11)$ (les traits noirs épais sont des guides pour l'œil décrivant le réseau réciproque de volume.) Les traits pointillés sont les tiges de troncatures dues à la présence de la surface.

Les intersections des tiges avec le plan de surface définissent une maille centrée (Figure III-38). Le réseau ainsi défini est le réseau réciproque d'un plan $(1,1,11)$. Il est commode de définir un repère orthogonal $(\vec{b}_{x_s}, \vec{b}_{y_s}, \vec{b}_{z_s})$ du réseau réciproque lié à cette maille de surface. Ces vecteurs ont pour norme $(\frac{2p}{2L}, \frac{2p}{a_0}, \frac{2p}{z_0})$. Dans cette base,

on note les coordonnées d'un point du réseau réciproque $(h_s, k_s, \ell_s)_s^*$. Le plan de surface (1,1,1) (Figure III-35) donne dans l'espace réciproque une maille centrée; seules les tiges pour lesquelles h_s+k_s est pair ont une intensité non nulle.

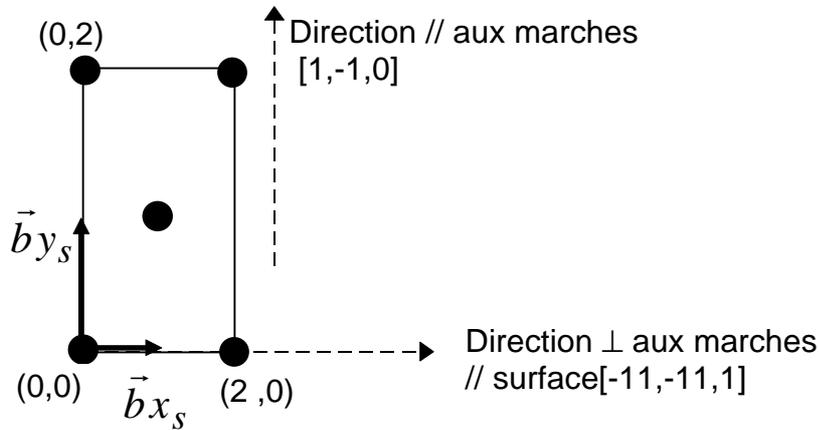


Figure III-38 Maille du réseau réciproque de surface (intersections des tiges avec le plan de surface).

Le changement de repère, depuis celui lié aux pics de diffraction de volume, à celui lié à la maille de surface se fait par la relation (III-13).

$$\begin{pmatrix} h_s \\ k_s \\ \ell_s \end{pmatrix} = N \cdot R_a \cdot R_{\frac{p}{4}} \cdot \begin{pmatrix} h_v \\ k_v \\ \ell_v \end{pmatrix} \quad (III-13)$$

$$\text{avec : } R_{\frac{p}{4}} = \begin{pmatrix} \cos \frac{p}{4} & \sin \frac{p}{4} & 0 \\ -\sin \frac{p}{4} & \cos \frac{p}{4} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \text{ (rotation de } \pi/4 \text{),}$$

$$R_a = \begin{pmatrix} \cos a & 0 & \sin a \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin a & 0 & \cos a \end{pmatrix} \text{ (rotation de } \alpha \text{ dans le plan de l'angle de coupe)}$$

* L'indice ℓ_s de la tige $(0,0,1)_s$ varie entre 0 au pic de Bragg $(0,0,0)_v$ et 1 au pic de Bragg $(1,1,1)_v$.

$$\text{et } N = \begin{pmatrix} 2L & 0 & 0 \\ 0 & 1/\sqrt{2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{n^2+2}} \end{pmatrix} \text{ (normalisation).}$$

Toutes les notations définies dans ce paragraphe sont décrites dans le cas d'un cristal sans structure chimique. Nous utiliserons les mêmes définitions et notations dans toute l'étude de l'alliage $\text{Cu}_{83}\text{Pd}_{17}(1,1,11)$.

2° Calcul de l'intensité des tiges de troncatures pour une structure de marches simples et de marches appariées

a) Structure marches simples

En sommant les amplitudes de diffusion sur tous les atomes du demi-volume (formule II-11), on peut calculer l'intensité le long des tiges de troncature. Nous avons choisi de faire ce calcul en sommant l'amplitude de diffusion sur les atomes dans une maille de surface (atomes grisés de la Figure III-35), puis sur l'ensemble des mailles du plan de surface et enfin sur l'ensemble des plans (1,1,11).

Dans le plan de la surface, l'amplitude de diffraction s'écrit :

$$A_{\text{surface}}(\vec{q}) = f_0(\vec{q}) \sum_{nx} \sum_{ny} e^{i \cdot \vec{q}_x \cdot nx \cdot \frac{\vec{a}_x}{2} + i \cdot \vec{q}_y \cdot ny \cdot \frac{\vec{a}_y}{2}} \cdot (1 + e^{i \cdot \vec{q}_x \cdot \vec{a}_x} e^{i \cdot \vec{q}_y \cdot \vec{a}_y}) \quad (\text{III-14})$$

Le vecteur \vec{q} définit le transfert de moment ($\vec{q}_x, \vec{q}_y, \vec{q}_z$) dans le repère orthogonal lié à la surface et $f_0(\vec{q})$ est le facteur de diffusion atomique. $A_{\text{surface}}(\vec{q})$ donne l'amplitude de diffraction du plan contenant les bords de marches. Le premier terme traduit la périodicité de la surface ($2L \times a_y$), le second terme rend compte de la diffusion sur les deux atomes de la maille élémentaire qui est centrée. L'intensité de diffraction par ce seul plan est :

$$I_{\text{surface}}(\vec{q}) = |f_0(\vec{q})|^2 \left[\sum_h \sum_k \mathbf{d}\left(\vec{q}_x, h_s \cdot \left(\frac{2\mathbf{p}}{ax}\right)\right) \cdot \mathbf{d}\left(\vec{q}_y, k_s \cdot \left(\frac{2\mathbf{p}}{ay}\right)\right) \cdot \left(1 + e^{i \cdot \vec{q}_x \cdot \frac{\vec{a}_x}{2}} e^{i \cdot \vec{q}_y \cdot \frac{\vec{a}_y}{2}}\right) \right]^2$$

pour les tiges de coordonnées $(q_x = h_s \cdot \left(\frac{2 \cdot \mathbf{p}}{ax}\right); q_y = k_s \cdot \left(\frac{2 \cdot \mathbf{p}}{ay}\right); q_z = \ell_s \cdot \left(\frac{2 \cdot \mathbf{p}}{z0}\right)$, h_s et k_s entier), on obtient une intensité :

$$I_{surface}(h_s, k_s, \ell_s) = |f_0(\vec{q})|^2 \left[2 \cdot \cos\left(\frac{(h_s + k_s) \cdot 2 \cdot \mathbf{p}}{2}\right) \right]^2$$

(III-15)

On retrouve bien la condition d'extinction $h+k$ impair due à la structure centrée de la maille de surface. Pour la diffraction par un seul plan, l'intensité de la tige est indépendante de ℓ_s .

Pour obtenir les intensités de diffraction associées au demi-volume, il faut sommer les amplitudes associées à chacun des plans (1,1,1). Pour effectuer ce calcul, on ajoute une atténuation de l'onde pénétrant dans le volume. On simule ainsi correctement un volume semi-infini ne présentant qu'une seule interface. Cette somme s'écrit :

$$A_{volume}(\vec{q}) = A_{surface}(\vec{q}) \sum_{nz} e^{i \cdot nz \cdot (\vec{q}_x \cdot \vec{x}0 + \vec{q}_z \cdot \vec{z}0) - \mathbf{a}_{att} \cdot nz}$$

$$A_{volume}(\vec{q}) = \frac{A_{surface}(\vec{q})}{1 - e^{i \cdot (\vec{q}_x \cdot \vec{x}0 + \vec{q}_z \cdot \vec{z}0)}}$$

pour les tiges de coordonnées $(q_x = h_s \cdot \left(\frac{2 \cdot \mathbf{p}}{ax}\right); q_y = k_s \cdot \left(\frac{2 \cdot \mathbf{p}}{ay}\right))$, on obtient une intensité :

$$I_{volume}(\vec{q}) = \frac{1}{4} \frac{|A_{surface}(\vec{q})|^2}{\sin\left[\frac{h_s \cdot \left(\frac{2 \cdot \mathbf{p}}{ax}\right) \cdot x0 + q_z \cdot z0}{2}\right]^2}$$

(III-16)

Le résultat de ce calcul pour la tige de troncature $(0,0,\ell)_s$ est donné sur la Figure III-39 .

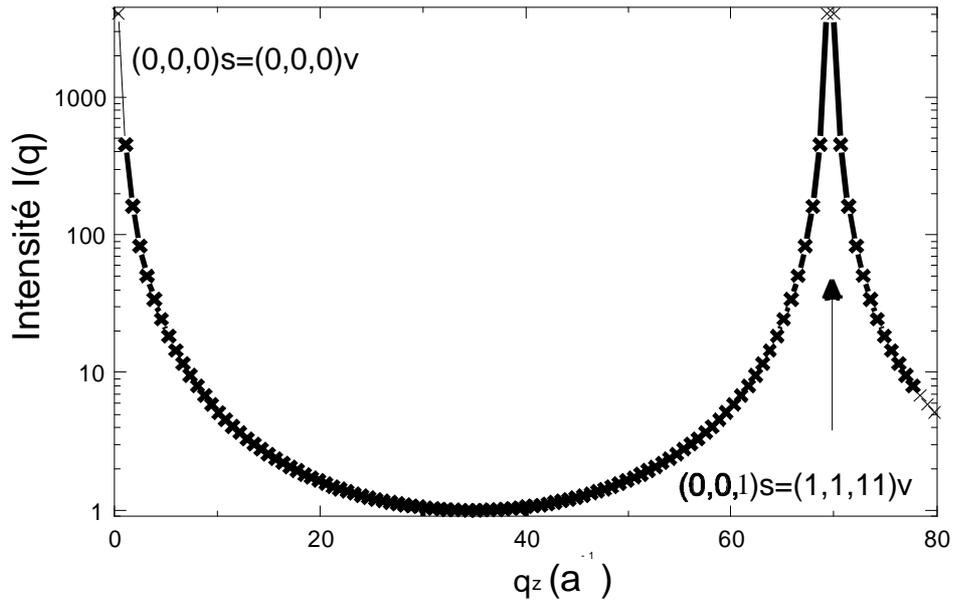


Figure III-39 Intensité de la tige de troncature $(0,0,\ell)_s$ pour la surface $\text{Cu}(1,1,11)$.

Les intensités des tiges $(0,0,\ell)_s$, $(1,1,\ell)_s$, $(2,0,\ell)_s$ sont données sur la Figure III-40.

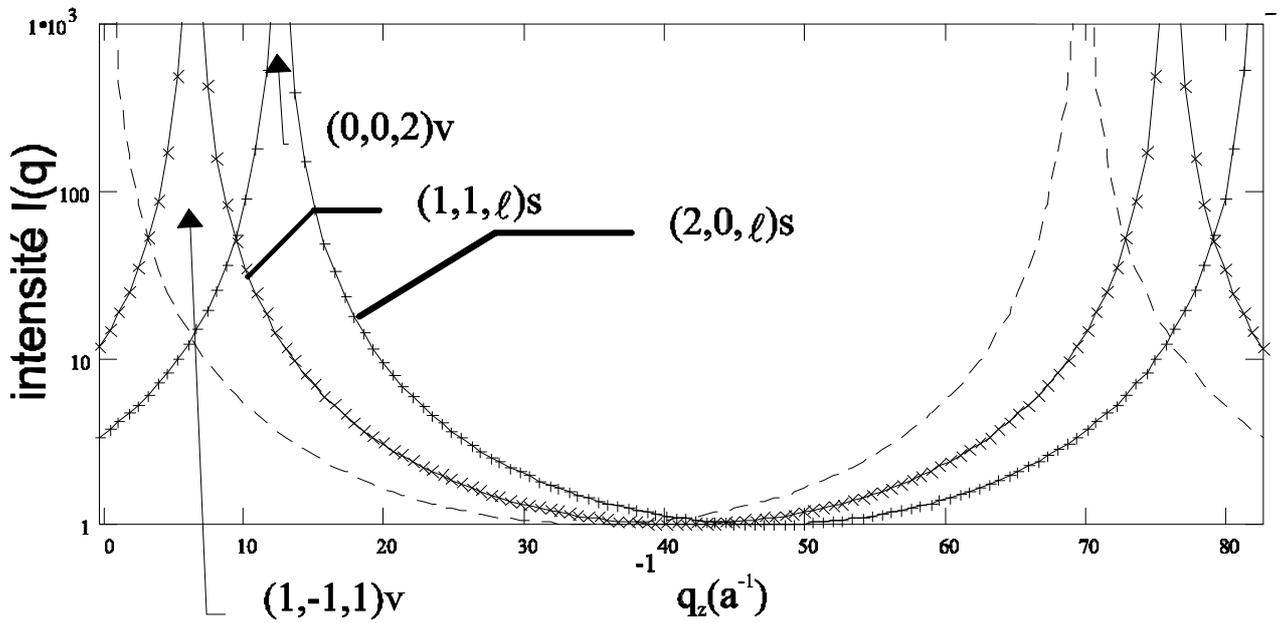
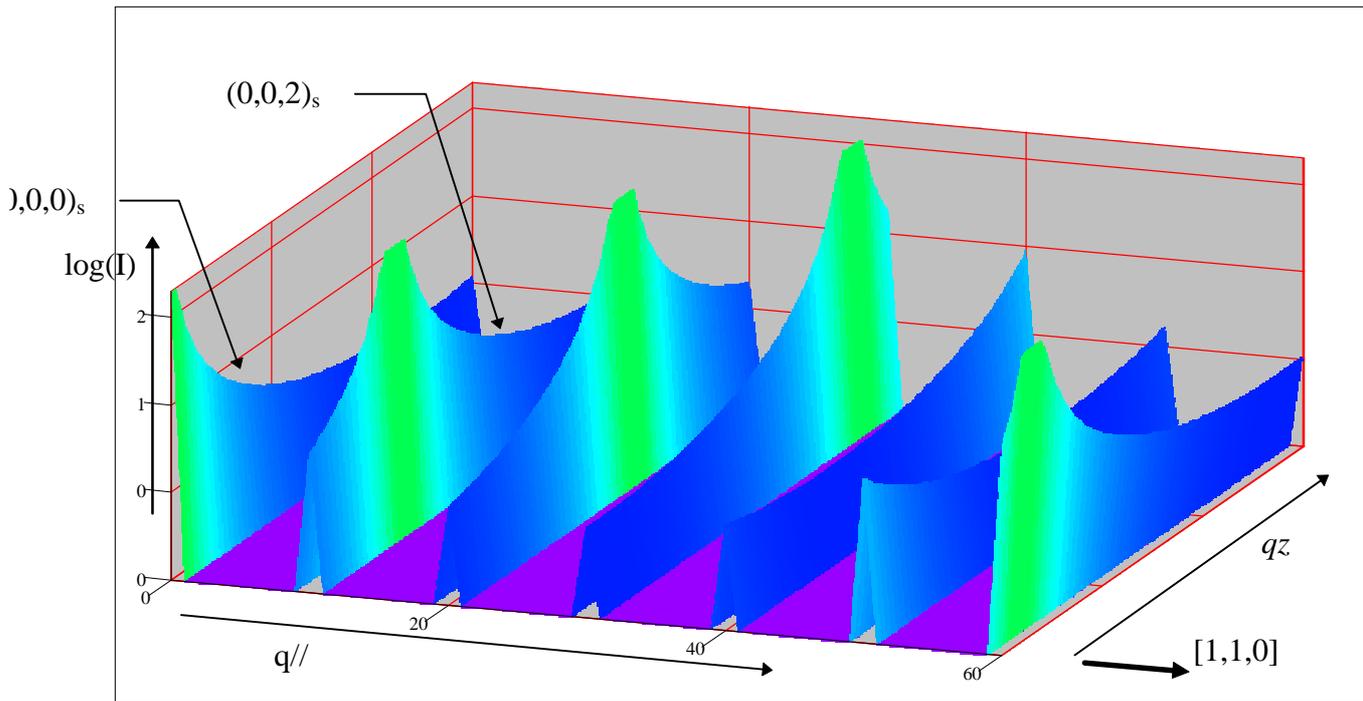


Figure III-40 Intensité des tiges de troncature $(0,0,\ell)_s$, $(1,1,\ell)_s$, $(2,0,\ell)_s$

La Figure III-41 donne une vision 3D du réseau réciproque $(I(q_{//}, q_z))$.



Dsm

Figure III-41 Représentation 3D des tiges de troncature (échelle log) associées à la face Cu(1,1,11) (les zones vertes sont centrées sur les pics de Bragg). Le plan de la surface est le plan vertical.

b) Structure marches appariées

Considérons maintenant le cas d'une surface Cu(1,1,11) présentant une structure de marches appariées identique à celle de l'alliage Cu₈₃Pd₁₇(1,1,11) à basse température.

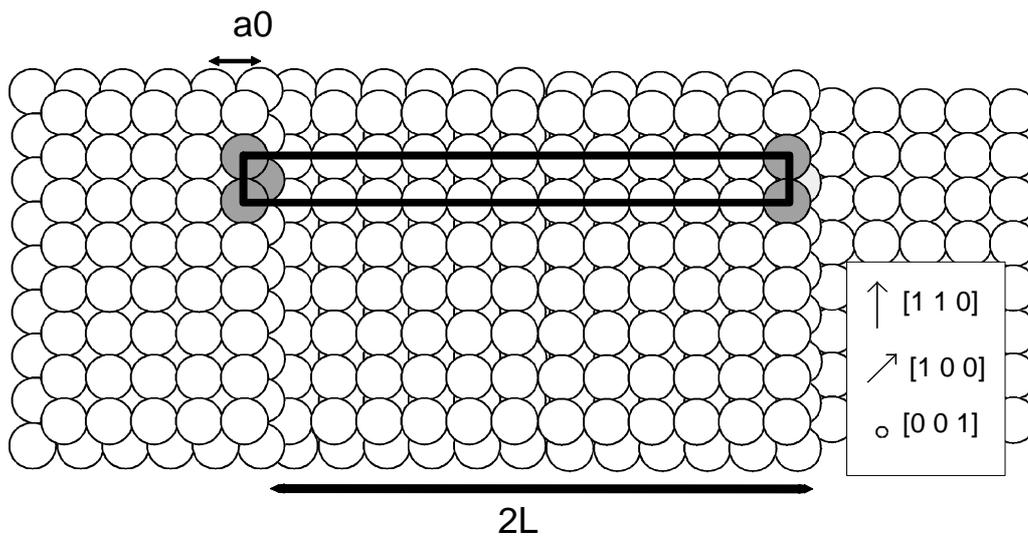


Figure III-42 Représentation du réseau réel de la surface Cu(1,1,11) avec des marches appariées - vue de dessus-

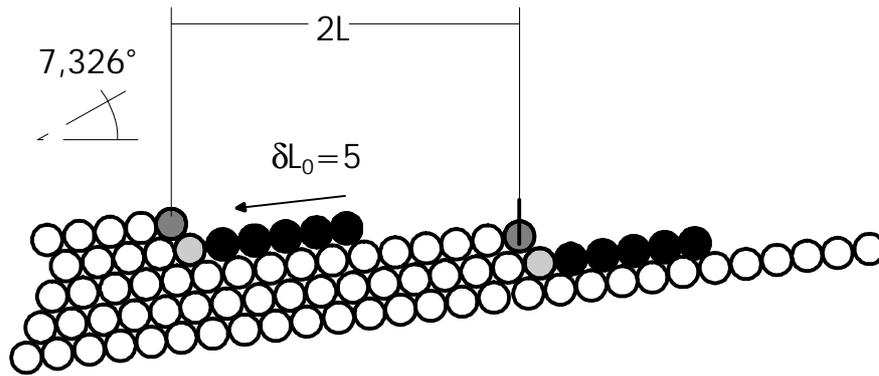


Figure III-43 Représentation du réseau réel de la surface Cu(1,1,1) avec des marches appariées - vue en coupe-. Les atomes en noir sont les atomes que l'on retire pour obtenir des terrasses asymétriques.

On remarque sur la Figure III-43, que la maille de surface n'est plus centrée. Il est important de noter que cette structure non centrée n'est présente que sur les premiers plans de surface. La maille du réseau réciproque de surface est représentée Figure III-44.

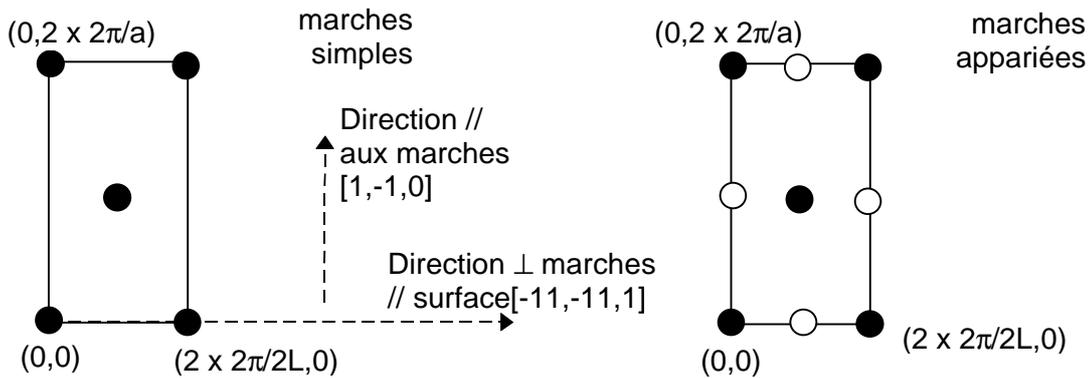


Figure III-44 Maille du réseau réciproque de surface -gauche marches simples -droite marches appariées.

La condition d'extinction due à la maille centrée n'existe plus et les tiges de troncature $(1,0,\ell)_s$, $(0,1,\ell)_s$, $(1,2,\ell)_s$ et $(2,1,\ell)_s$ sont maintenant présentes dans le spectre. Ces tiges ne traversent pas des pics de Bragg de volume (ex: $(1,0,\ell)_s$ traverse le noeud $(0,0,1)_v$ du réseau réciproque qui est éteint). Elles sont présentes dès qu'il existe une asymétrie périodique des largeurs de terrasses.

Pour créer une des terrasses asymétriques (δL_0^*) il suffit de retirer, une terrasse sur deux, des atomes en bord de marche (Figure III-43). L'amplitude de diffusion sur les atomes de bord de marche est alors donnée par :

* voir Etude STM III-1-d)

$$A2_{vol}(\vec{q}, \mathbf{dL}_0) = |f_0(\vec{q})|^2 \cdot \sum_{nx} \sum_{ny} e^{i \cdot (q_x \cdot nx \cdot 2 \cdot ax + q_y \cdot ny \cdot 2 \cdot ay)} \cdot \frac{1 + e^{i \cdot q_x \cdot \frac{ax}{2}} \cdot e^{i \cdot q_y \cdot \frac{ay}{2}} \cdot e^{i \cdot \mathbf{dL}_0 \cdot (q_x \cdot x_0 + q_z \cdot z_0)}}{1 - e^{-i \cdot (q_x \cdot x_0 + q_z \cdot z_0)}} \quad (III-17)$$

($\delta L_0=0$ = marches simples, $\delta L_0=5$ marches parfaitement appariées).

On obtient pour l'intensité diffractée :

$$I2_{vol}(\vec{q}, \mathbf{dL}_0) = |f_0(\vec{q})|^2 \cdot \sum_{h_s} \sum_{k_s} d\left(q_x, h_s \cdot \left(\frac{2 \cdot \mathbf{p}}{ax}\right)\right) \cdot d\left(q_y, k_s \cdot \left(\frac{2 \cdot \mathbf{p}}{ay}\right)\right) \cdot \left| \frac{1 + e^{i \cdot q_x \cdot \frac{ax}{2}} \cdot e^{i \cdot q_y \cdot \frac{ay}{2}} \cdot e^{i \cdot \mathbf{dL}_0 \cdot (q_x \cdot x_0 + q_z \cdot z_0)}}{1 - e^{-i \cdot (q_x \cdot x_0 + q_z \cdot z_0)}} \right|^2$$

avec pour les tiges ($q_x = h_s \cdot \left(\frac{2 \cdot \mathbf{p}}{ax}\right)$; $q_y = k_s \cdot \left(\frac{2 \cdot \mathbf{p}}{ay}\right)$; q_z),

$$I2_{vol}(\vec{q}, \mathbf{dL}_0) = |f_0(\vec{q})|^2 \cdot \frac{\left[1 + e^{i \cdot (h_s \cdot \mathbf{p})} \cdot e^{i \cdot (k_s \cdot \mathbf{p})} \cdot e^{i \cdot \left(h_s \cdot \left(\frac{2\mathbf{p}}{ax}\right) \cdot \mathbf{dL}_0 \cdot x_0 + q_z \cdot \mathbf{dL}_0 \cdot z_0\right)} \right]^2}{4 \cdot \left(\sin \left[\frac{h_s \cdot \left(\frac{2\mathbf{p}}{ax}\right) \cdot x_0 + q_z \cdot z_0}{2} \right] \right)^2} \quad (III-18)$$

La formule (III-18) nous permet de calculer l'intensité des tiges de troncatures présentes dans le spectre de la face Cu(1,1,11) comportant des marches appariées. Celles passant par les pics de Bragg de volume, ainsi que les tiges dues uniquement à la surstructure de surface (Figure III-45).

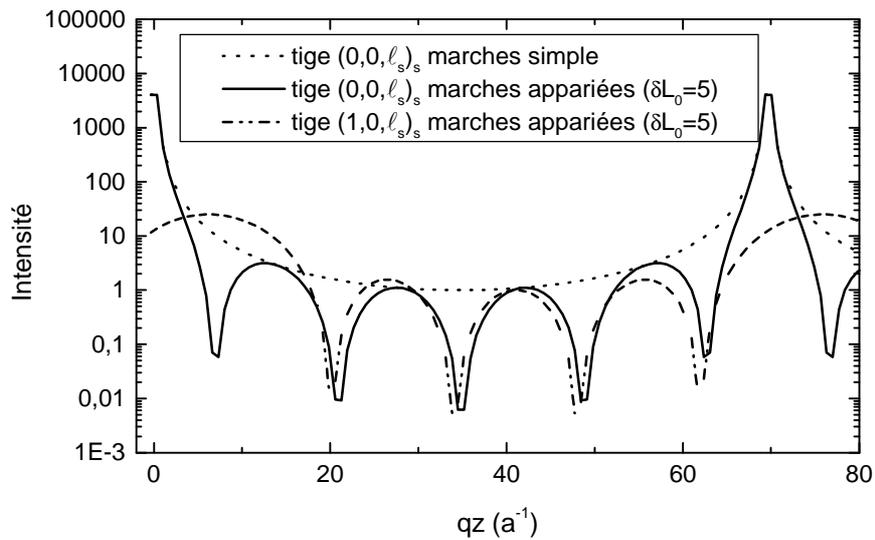


Figure III-45 Intensité des tiges de troncatures $(0,0,\ell)$ pour $\text{Cu}(1,1,11)$ marches simples $\delta L_0=0$, $(0,0,\ell)$ et $(1,0,\ell)$ pour $\text{Cu}(1,1,11)$ marches appariées $\delta L_0=5$.

L'étude de ces deux cas (structure marches simples - structure marches appariées) de la face $(1,1,11)$ d'un cristal pur cuivre montre la sensibilité que l'on peut attendre de la diffraction de rayons X à la morphologie des marches.

3° L'Alliage

a) Structure marches appariées

L'étude de l'alliage $\text{Cu}_3\text{Pd}(1,1,11)$ ajoute un paramètre lié à l'ordre chimique. La structure L_1_2 de l'alliage Cu_3Pd est décrite en détail chapitre I. Sa structure de volume est rappelée Figure III-46.

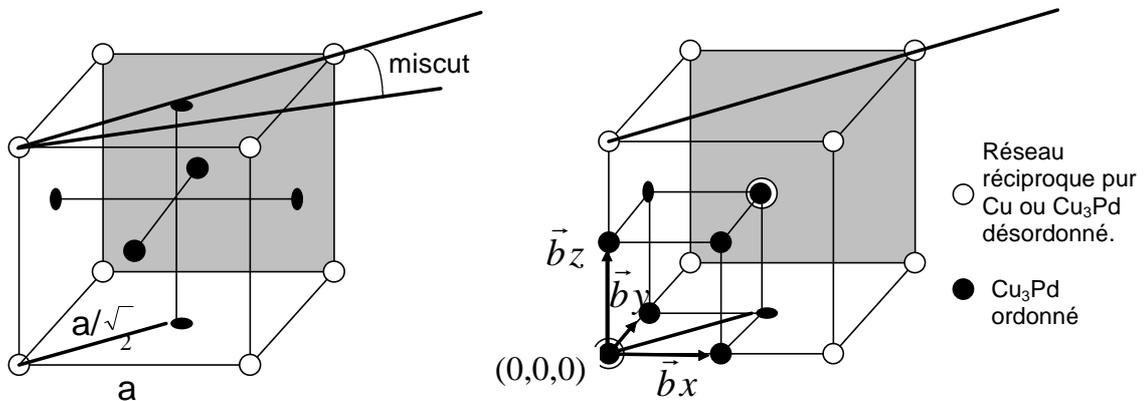


Figure III-46 Structure cristallographique du Cu_3Pd : maille cubique simple L_1_2 a) réseau réel b) réseau réciproque

La coupe idéale (1,1,11) de volume du cristal (Figure III-47) montre alors une succession de terrasses pures cuivre et mixtes CuPd. On remarque ainsi que l'ordre chimique en bord des marches mixte Cu-Pd est alterné .

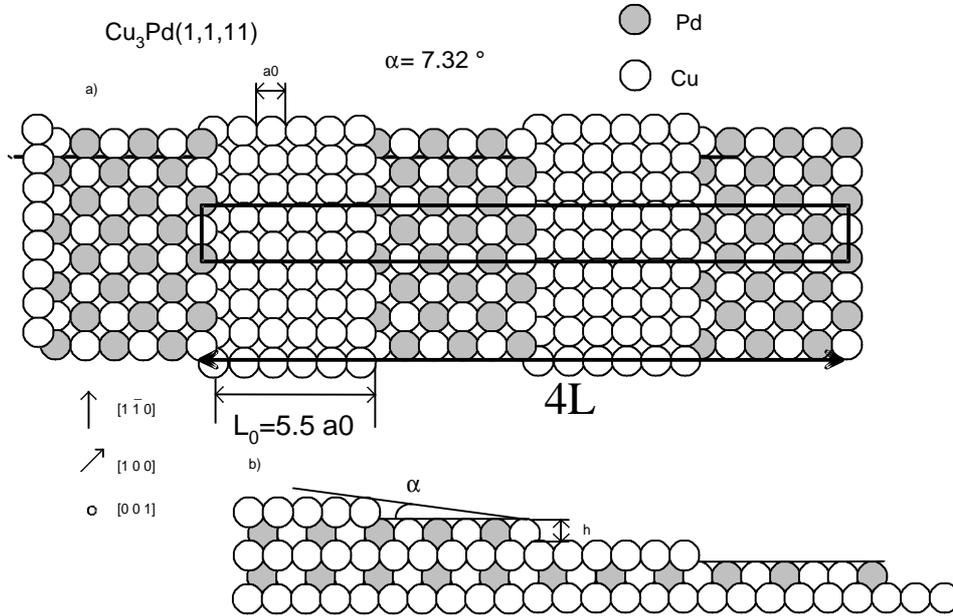


Figure III-47 Coupe d'un cristal Cu_3Pd ordonné $L1_2$ selon un plan (1,1,11). a)-vue de dessus et b) vue latérale. Le rectangle noir donne la maille de surface ($4L \times 2a_0$).

La maille d'un plan (1,1,11) est donnée par la périodicité des bords de marches. Elle est deux fois plus grande que celle d'un cristal pur cuivre (Figure III-44). La maille est centrée et comporte 4 atomes (Figure III-48).

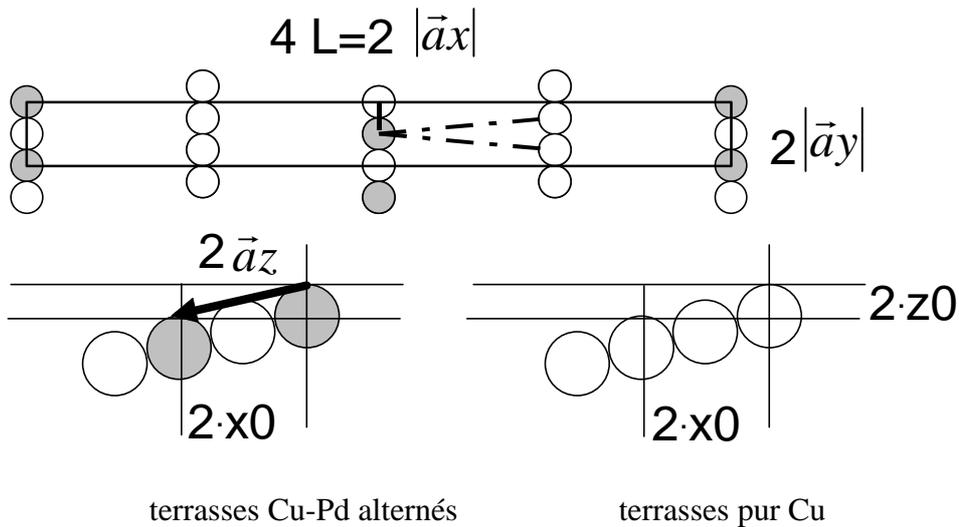


Figure III-48 Maille d'un plan (1,1,11) et décalage entre plans (1,1,11) successifs. Les quatre atomes de la maille sont reliés par les traits tiretés.

Une coupe dans le plan ($h_s, k_s=0, l_s$) du réseau réciproque de l'alliage est donnée Figure III-49. Sont représentés les pics de Bragg lié à la maille de volume CFC, les pics de Bragg de surstructure chimique ainsi que les tiges de troncatures.

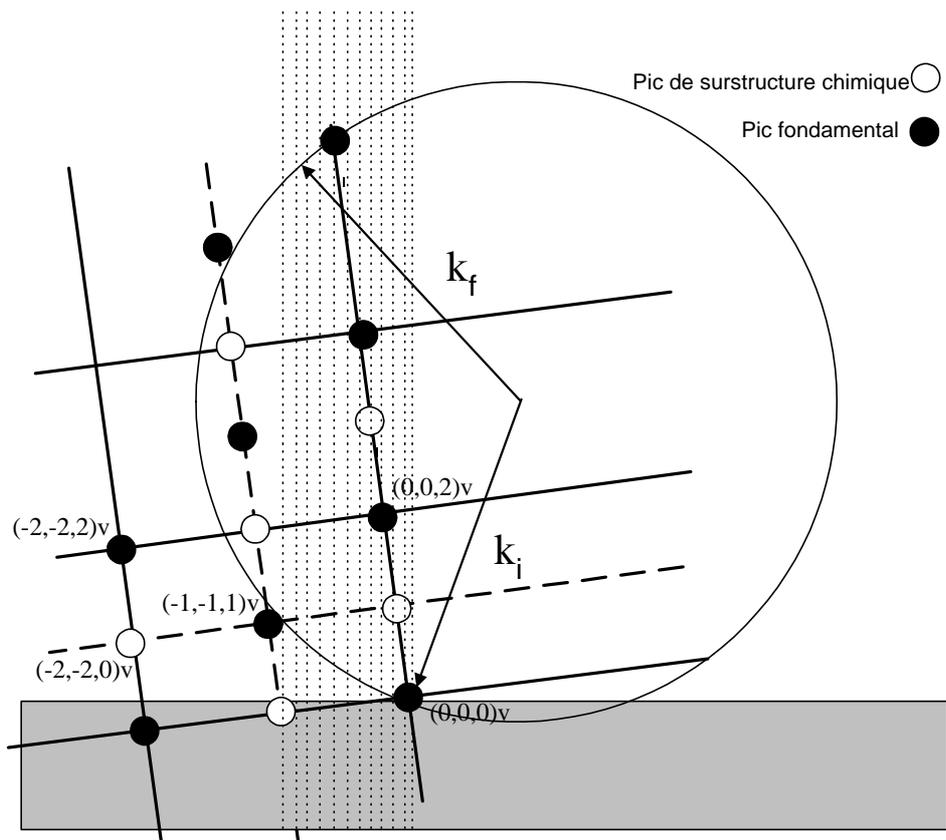


Figure III-49 Coupe dans le plan $(h_s, k_s=0, l_s)$ du réseau réciproque. (alliage ordonné, marches simples).

L'intersection des tiges avec le plan de surface est le réseau réciproque d'un plan $(1,1,1)$ (Figure III-50). La structure chimiquement ordonné fait apparaître huit tiges supplémentaires. Elles correspondent à la perte des conditions d'extinction de la structure cubique centrée. Nous appellerons par la suite **tiges fondamentales** les tiges présente à la fois dans l'état ordonné ($T < T_c$) et dans l'état désordonné ($T > T_c$). Leur intensité est indépendante de l'ordre chimique.

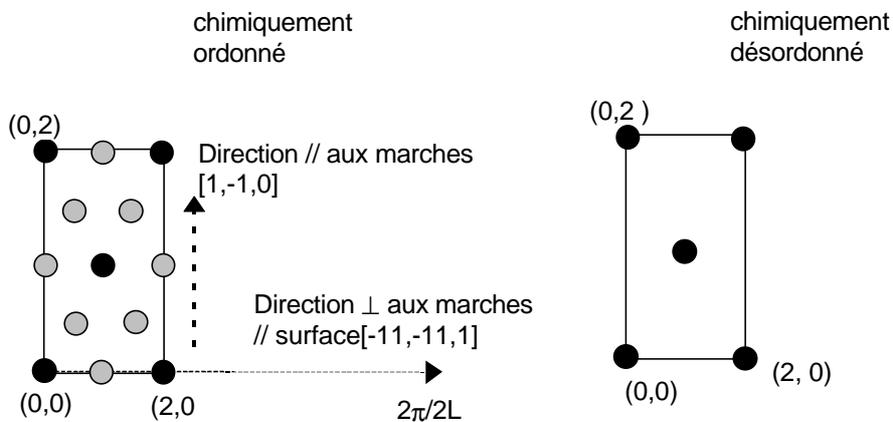


Figure III-50 Mailles du réseau réciproque de surface - gauche : état chimiquement ordonné, - droite : état désordonné.

b) Structure marches appariées

Le cas précédent de la coupe idéale de volume sert d'introduction à l'étude du cas réel de l'alliage $\text{Cu}_3\text{Pd}(1,1,11)$. En effet, les études STM et hélium ont montré que la surface $\text{Cu}_{83}\text{Pd}_{17}(1,1,11)$ dans l'état ordonné $L1_2$ se caractérisait par des marches appariées avec un plan des terrasses pur Cu. Cette structure est appelée Figure III-51. La maille de surface ($2L \times 2a_0$) pour la structure considérée ($T < T_c$) est représentée vue de dessus Figure III-51 a).

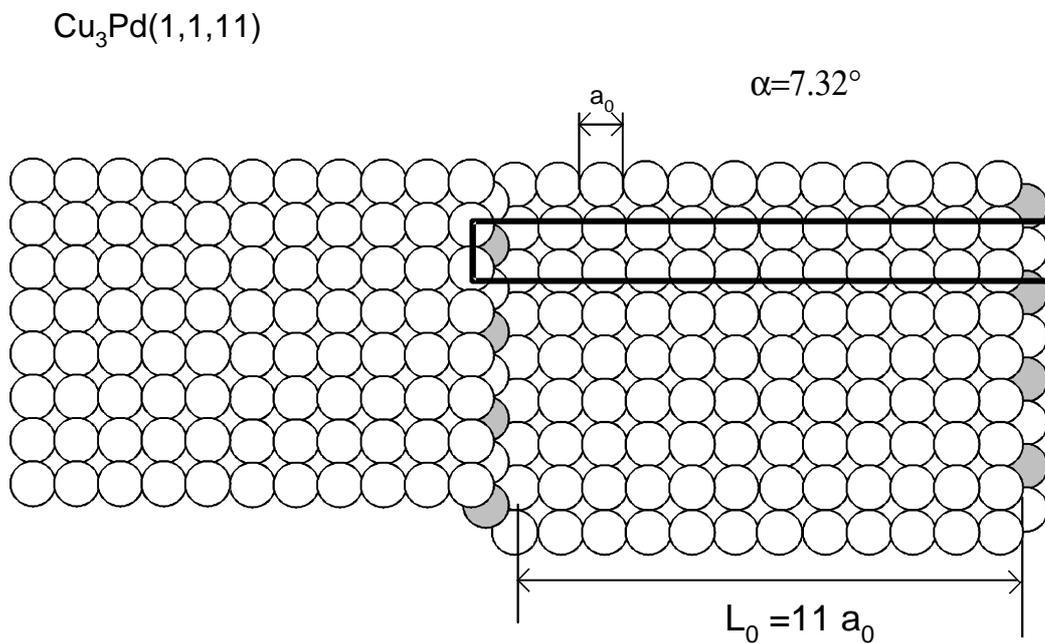
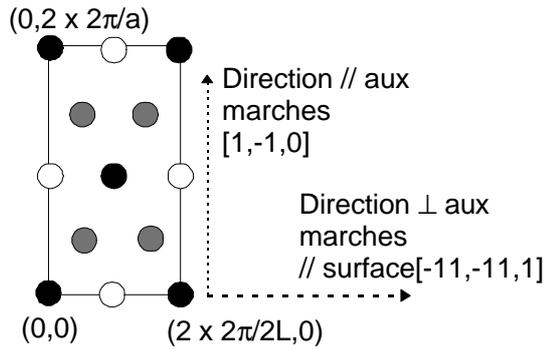


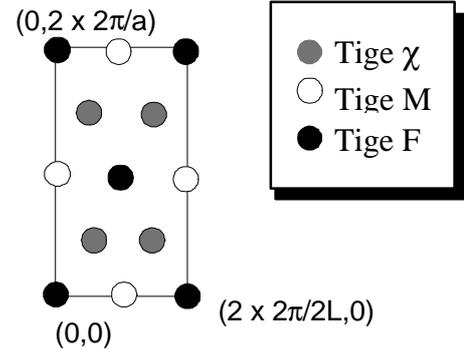
Figure III-51 Face vicinale (1,1,11) de l'alliage ordonné $L1_2$, structure en marches appariées vue de dessus.

La position des tiges de troncature est donnée par la maille du réseau réciproque de surface (Figure III-52- 2). Pour résumer l'influence de l'ordre chimique et de la morphologie des marches sur les intensités de chacune des tiges de troncatures, comparons les mailles du réseau réciproque de surface associées aux 4 structures possibles de l'alliage (Figure III-52).

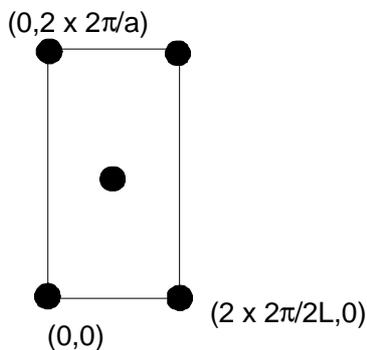
1) Alliage ordonné marches simples



2) Alliage ordonné marches appariées



3) Alliage désordonné marches simples



4) Alliage désordonné marches appariées

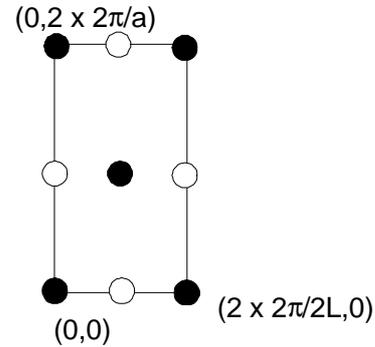


Figure III-52 Mailles du réseau réciproque de surface pour différentes structures de l'alliage. 2) et 3) sont les structure $T \ll T_c$ et $T \gg T_c$ expérimentalement observées en STM et diffraction d'hélium. Les cercles noirs, gris et blancs correspondent respectivement aux tiges Fondamentales, sensibles uniquement à l'ordre chimique c et aux tiges sensibles à la morphologie M (voir texte).

Dans l'état ordonné, on remarque que les cas 1) (structure marches simples) et 2) (structure marches appariées) ont le même nombre de tiges de troncature. Les tiges de surstructure chimique se confondent avec celles liées à la structure de surface. Elles ne peuvent être différenciées que par leur profil d'intensité en fonction de ℓ .

Dans l'état désordonné, le cas 4) (structure en marches appariées) comporte 4 tiges de troncatures supplémentaires par rapport au cas 3) (structure en marches simples). La présence de ces tiges caractérise la structure. Le spectre de diffraction contient donc trois familles de tiges:

- ◆ Les tiges fondamentales **F** (h_s+k_s pair) (ronds noirs Figure III-52)
- ◆ Les tiges de surstructure **M** du type $(2\pi/2L, 0)$, sensibles à l'ordre chimique et à la structure des marches (ronds blancs).
- ◆ Les tiges de surstructures χ du type $(1/2 (2\pi/2L), 1/2 (2\pi/a_0))$, sensibles à l'ordre chimique seul. (ronds grisés)

Le réseau réciproque de l'alliage $\text{Cu}_3\text{Pd}(1,1,11)$ ordonné avec des marches appariées est représenté Figure III-53.

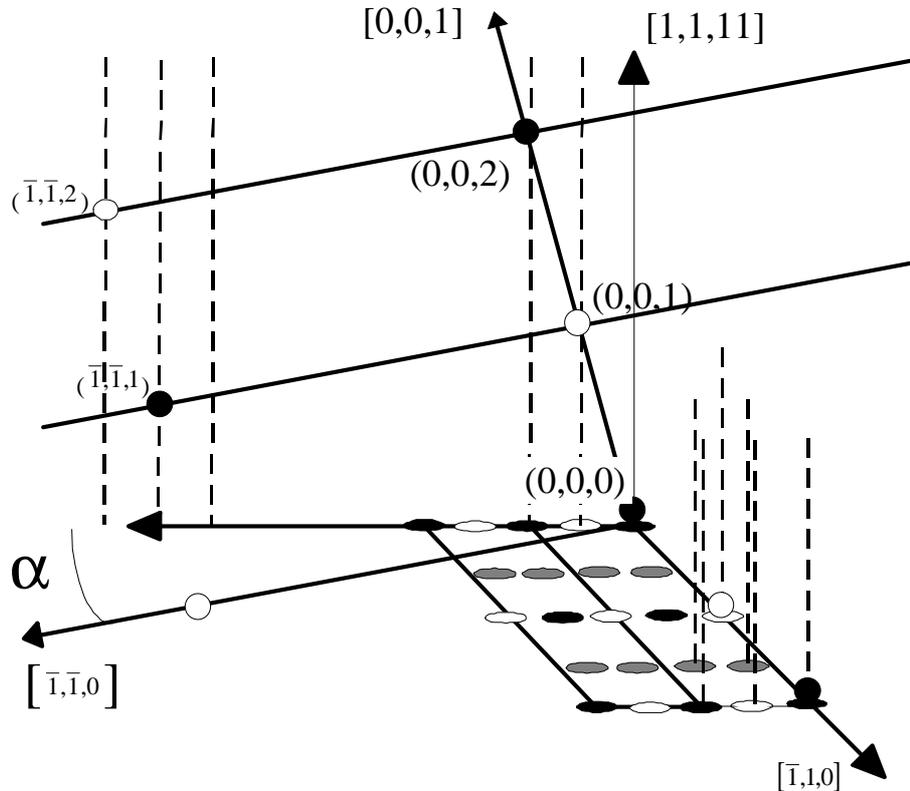


Figure III-53 Espace réciproque de l'alliage $\text{Cu}_3\text{Pd}(1,1,11)$ ordonné ($T < T_c$).
 Les pics de Bragg sont représentés respectivement par un rond noir pour les pics fondamentaux et par un rond blanc pour les pics de surstructure chimique.
 Deux mailles du réseau réciproque d'un plan $(1,1,11)$ sont représentées dans le plan de surface.
 Les traits tiretés sont les tiges de troncature.

Pour distinguer les différentes structures possibles de l'alliage, il est nécessaire d'identifier les différentes tiges présentes dans l'espace réciproque et de mesurer leur intensité. Il est alors important de connaître l'influence des différents paramètres définissant la structure de l'alliage (paramètre d'ordre, asymétrie des terrasses) sur l'intensité des différentes tiges de troncature (F , M , χ).

4° Intensité des tiges de troncature

a) état parfaitement ordonné ($T \ll T_c$)

Les atomes de cuivre et de palladium ont des facteurs de diffusion atomique $f_{\text{Cu}}(\vec{q})$ et $f_{\text{Pd}}(\vec{q})$ différent.

$$\frac{f_{\text{Pd}}(\vec{q} = 0)}{f_{\text{Cu}}(\vec{q} = 0)} = \frac{Z_{\text{Pd}}}{Z_{\text{Cu}}} = \frac{46}{29} \rightarrow \text{contraste chimique .}$$

Le facteur de diffusion $f_0(\vec{q})$ associé à chaque site dépend maintenant de la nature chimique de l'atome présent. Le paramètres d'ordre vectoriel \vec{h} [13] décrivant la structure chimique de l'alliage a été introduit dans le chapitre II :

$$\vec{h} = (h_1, h_2, h_3)$$

Pour $T \ll T_c$, $\vec{h}(\vec{r})$ est non nul et constant en volume, la maille est cubique simple et des pics supplémentaires de surstructure sont présent. Dans l'état désordonné $\vec{h}(\vec{r}) = 0$. La concentration de Pd au site \vec{r} est donnée par :

$$c(\vec{r}) = c_0 \left(1 + \sum_{m=1}^3 h_m(\vec{r}) \cdot e^{i\vec{k}_m \cdot \vec{r}} \right) \quad (III-19)$$

avec $\{\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}_3\}$ des vecteurs d'onde unitaires le long des directions de la maille cubique et c_0 la concentration en volume de palladium. L'amplitude diffractée est alors donnée par :

$$A(\vec{q}) = \sum_{\vec{r} \in 1/2 \text{ cristal}} f(\vec{q}, \vec{r}) \cdot e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} \quad (III-20)$$

où

$$f(\vec{q}, \vec{r}) = f_{Pd}(\vec{q}) \cdot c(\vec{r}) + f_{Cu}(\vec{q}) \cdot [1 - c(\vec{r})]$$

$$f(\vec{q}, \vec{r}) = f_{Cu}(\vec{q}) + (f_{Pd}(\vec{q}) - f_{Cu}(\vec{q})) \cdot c(\vec{r})$$

En introduisant ce facteur de diffusion atomique dans la formule (III-17) on obtient :

$$I_{vol}(\vec{q}, \mathbf{dL}_0) = \sum_{h_s} \sum_{k_s} \mathbf{d} \left(q_x, h_s \cdot \left(\frac{2 \cdot \mathbf{p}}{ax} \right) \right) \cdot \mathbf{d} \left(q_y, k_s \cdot \left(\frac{2 \cdot \mathbf{p}}{ay} \right) \right) \cdot \left(\frac{\sum_{4 \text{ atomes de la maille}} f(\vec{q}, \vec{r}) \cdot e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} \left(1 + e^{i \cdot \frac{q_y \cdot ay}{2}} \cdot e^{i \cdot \mathbf{dL}_0 \cdot (q_x \cdot x_0 + q_z \cdot z_0)} \right)}{1 - e^{-i \cdot (q_x \cdot x_0 + q_z \cdot z_0)}} \right) \quad (III-21)$$

Cette formule nous permet de calculer les tiges de troncature pour la concentration de notre alliage, pour différentes valeurs du paramètre d'ordre et pour différentes valeurs de l'asymétrie des terrasses dL_0 .

b) Influence du mouillage par le désordre

Dans le chapitre I-II-5 nous avons introduit l'effet de mouillage de la surface par le désordre à l'approche de T_c .

Pour $T \leq T_c$ et dans la région proche de la surface, le désordre rend $\eta(r)$ dépendant de la distance r_z , entre le site r et la surface (Figure III-54). La variation de l'ordre chimique $\eta(r_z)$ est décrit par une forme simplifiée de l'équation donnée par Lipowsky [14] :

$$h_{//}(\vec{r}) = \frac{1}{2} \left[1 + \tanh\left(\frac{r_z - \Lambda}{\xi}\right) \right] \cdot h_{volume} \quad (III-22)$$

où Λ est la position de l'interface ordre/désordre qui dépend de la température et ξ est la largeur de cette interface. Les deux composantes du paramètre d'ordre, parallèles au plan de surface, sont atténuées de la même façon.

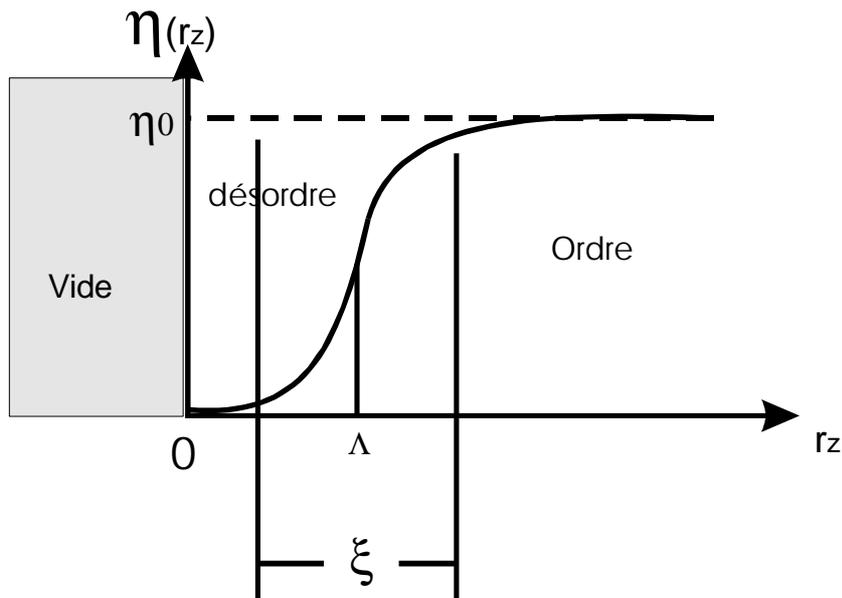


Figure III-54 Evolution des composantes parallèle à la surface du paramètre d'ordre en fonction de la profondeur.

c) Résultat du calcul

En appliquant la relation (III-21), on peut calculer l'intensité des différentes tiges de troncature pour l'alliage. Nous avons obtenu les résultats suivants :

Le calcul confirme que l'intensité des tiges F n'est pas influencée par les paramètres décrivant l'ordre chimique en surface et en volume. La présence des marches asymétriques ($\delta L_0 \neq 0$) modifie leur profil. La tige présente une succession de minima d'intensité loin des positions des pics de Bragg. A proximité des pics de Bragg, l'intensité dépend faiblement de la valeur de δL_0 .

L'intensité des tiges de troncatures χ dépend fortement de l'état d'ordre de surface. Le calcul a été conduit avec les valeurs des paramètres suivant :

- ◆ $\xi = 22 \text{ \AA}$ à 690 K pour une orientation (100). Cette valeur est issue de l'analyse d'images de parois d'antiphase par microscopie à transmission à haute résolution [15, 16] . Cette valeur équivaut à une épaisseur de 70 plans atomiques (1,1,11).
- ◆ $\Lambda = -200 \text{ \AA}$ (pas de désordre de surface)
- ◆ $-50 \text{ \AA} < \Lambda < +50 \text{ \AA}$ (apparition du désordre en surface)
- ◆ $+50 \text{ \AA} \leq \Lambda$ (mouillage de la surface par le désordre)

Le résultat du calcul est donné sur la Figure III-55.

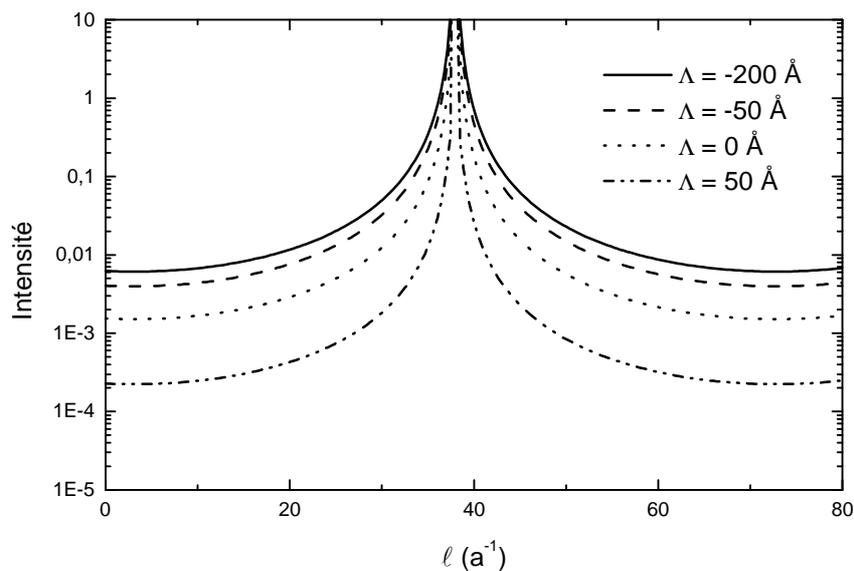


Figure III-55 Intensité d'une tige de troncature de type c pour différente position de l'interface ordre- désordre.

Les tiges de type χ s'atténuent en présence de désordre à la surface. On remarque, par le calcul, que l'intensité et la forme de ces tiges de troncutures sont indépendantes de la forme exacte de l'atténuation du paramètre d'ordre (en $1 - \tanh(r_z/\xi)$ ou $\mathbf{h}(r) = [1 - (1 - \mathbf{h}0) \cdot e^{-2r_z/\xi}]$ [17]) ainsi que du paramètre ξ . On montre que le seul paramètre important est la valeur du paramètre d'ordre dans le plan de surface $\mathbf{h}_{//}(0)$.

Le calcul confirme que leur forme ne dépend pas de la valeur de δL_0 . Ces pics sont **insensibles à la morphologie de surface**.

Les tiges de troncutures M ont une intensité dominée par l'asymétrie des terrasses δL_0 . Elles sont pratiquement insensibles au paramètre d'ordre chimique à la surface ($\mathbf{h}_{//}(0)$) dès que $\delta L_0 \neq 0$. Le calcul selon la formule (III-21) est représenté Figure III-56.

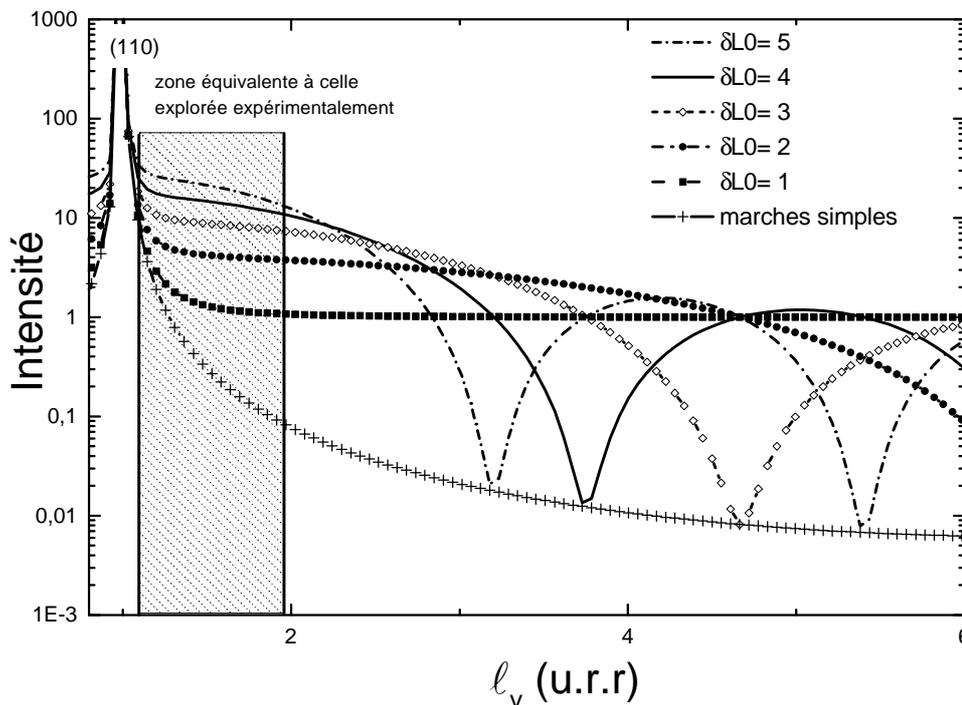


Figure III-56 Intensité de la tige de troncuture $M(0,0,1)_v$ pour différentes valeurs de l'asymétrie des terrasses δL_0 . La zone hachurée délimite une région du réseau réciproque équivalente à la région où la tige $(\bar{1}, \bar{1}, 0)_v$ a été mesurée.

Pour $\delta L_0 \neq 0$, les tiges de troncatures présentent les mêmes modulations que celles obtenues pour une surface Cu(1,1,1). L'intensité diverge à la coïncidence avec les pics de surstructure chimique. En dehors des pics de Bragg, l'intensité est pilotée par l'asymétrie δL_0 . Pour une valeur entière de δL_0 les tiges comportent $\delta L_0 - 1$ minima. La meilleure sensibilité à la structure de surface est obtenue dans une zone proche des pics de Bragg où la tige est relativement plate.

La Figure III-57 récapitule les calculs des différentes familles de tiges de troncature en fonction de ℓ_s . A gauche sont représentées les tiges morphologiques (M) avec leur évolution en fonction de l'asymétrie. A droite, l'intensité d'une tige chimique (χ) calculée pour différentes valeurs du paramètre d'ordre $h_{//}(0)$. L'intensité représentée par la courbe plus épaisse est celle d'une tige fondamentale (F).

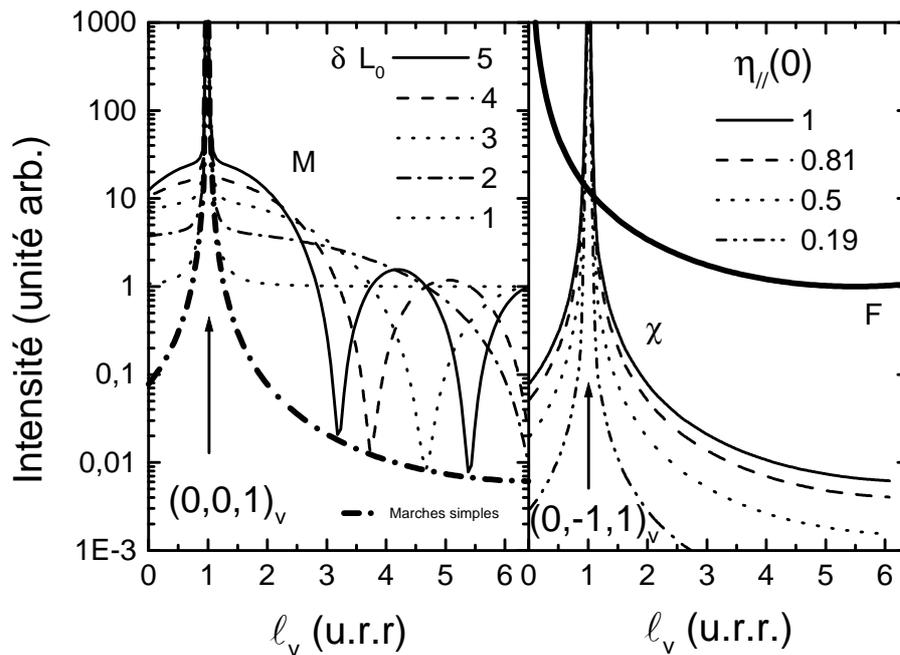


Figure III-57 Intensité de diffraction calculée le long des tiges de troncatures en fonction de ℓ_s . A gauche sont représentés les tiges sensibles à la morphologie (tiges M) pour différents δL_0 . A droite les tiges sensibles à l'ordre chimique (tiges χ) sont calculées pour différentes valeurs de h_0 le paramètre d'ordre. La courbe en trait continu large est la tige de troncature présente dans tout les états de l'alliage (tige fondamentale F).

Les différentes natures des tiges présentes dans le spectre vont ainsi nous permettre de mesurer **indépendamment et dans les mêmes conditions**

expérimentales le paramètre d'ordre chimique ($h_{//}(0)$) et l'asymétrie des marches (δL_0).

5° Résultats expérimentaux

L'expérience a consisté à mesurer en fonction de la température l'intensité des différentes tiges pour des valeurs de ℓ croissantes. Pour intégrer l'intensité sur la tige on pointe avec le détecteur largement ouvert la position du réseau réciproque souhaitée (h,k,l). Par une rotation de l'échantillon (angle θ voir chapitre II) la tige traverse la sphère d'Ewald et est détectée. Cette méthode d'intégration est de façon standard nommée θ -scan. L'ouverture du détecteur doit être ajustée avec soin pour intégrer correctement la tige de troncature élargie par la rugosité thermique des marches. De plus un balayage h - k systématique permet de contrôler ce paramètre. Les intensités intégrées des tiges ont été mesurées par un ajustement des spectres à l'aide de fonctions lorentziennes et ensuite corrigées des différents facteurs (Lorentz, polarisation voir Annexe B) [18]. Les autres facteurs de corrections (surface diffractante de l'échantillon, hauteur de tige intégrée, correction de taille de l'échantillon, absorption de l'air et de la fenêtre de Béryllium) sont négligeables.

Nous avons choisi de mesurer la tige M issue du pic $(\bar{1},\bar{1},0)_v$ et la tige χ issue du pic $(0,\bar{1},0)$ de façon à pouvoir mesurer l'intensité des tiges le plus près possible du plan de surface (notons que pour une meilleur compréhension de la Figure III-56, le calcul de la tige M a été effectué pour une tige issue d'un pic de Bragg situé au dessus du plan de surface).

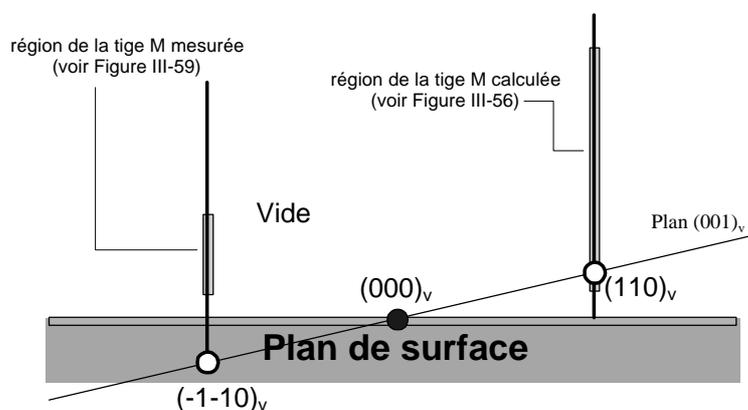


Figure III-58 Représentation schématique des régions du réseau réciproque correspondant au calcul de l'intensité de la tige M $(110)_v$ (Figure III-56) et à la mesure de la tige (Figure III-59).

Les résultats expérimentaux sont donnés Figure III-59 et Figure III-60.

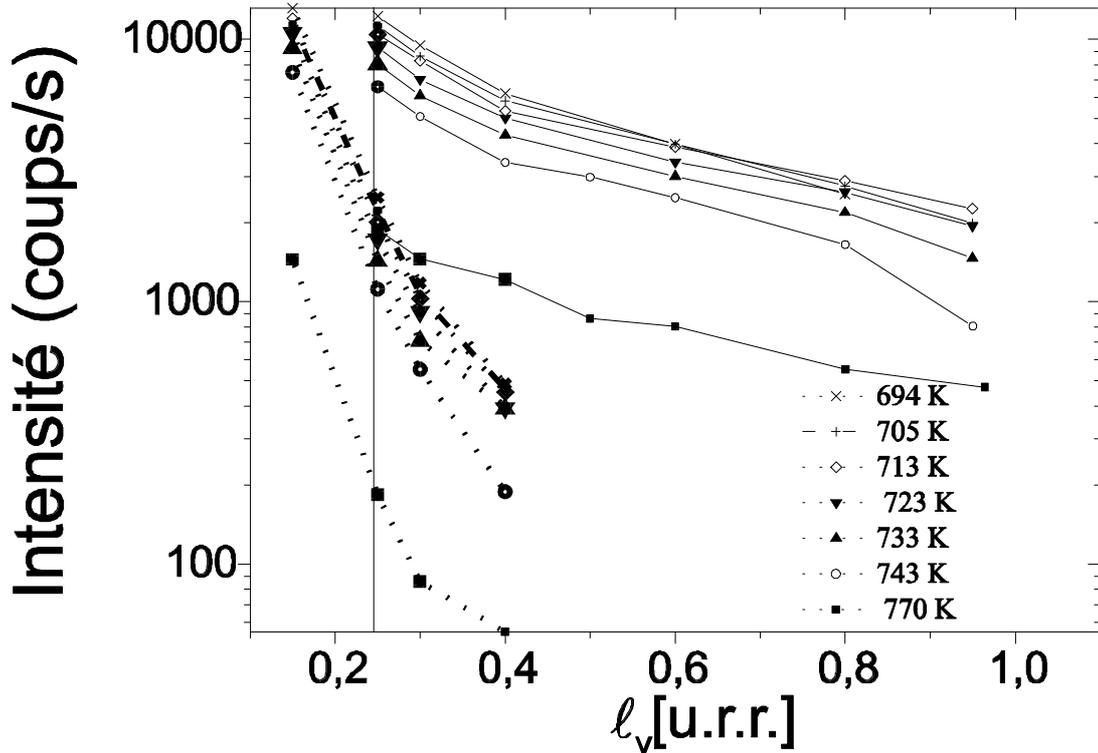


Figure III-59 Intensité mesurée le long de tiges de troncatures M (courbe continue) passant par le noeud du réseau réciproque $(\bar{1}, \bar{1}, 0)$ et c (courbe pointillée) passant par le noeud $(0, \bar{1}, 0)$ entre 694 K et 770 K.

Les tiges de troncatures ont été enregistrées pour des températures supérieures à 690 K. Au dessus de T_c , nous avons observé la disparition des tiges chimiques (χ) et des tiges morphologiques (M). L'alliage est alors désordonné ($\eta=0$) et présente une structure de marches simples ($\delta L_0=0$).

En accord avec les calculs théoriques on observe bien une différence de forme pour les tiges M et les tiges χ (Figure III-59). Le profil des tiges (M) est beaucoup plus plat que celui des tiges χ . Ceci est la signature de la structure en marches appariées observée à $T < T_c$ par STM et diffraction d'hélium. Près de T_c le profil des tiges M reste plat, les terrasses sont asymétriques.

Les variations d'intensité des tiges χ et M pour $l_v = 0.25$ sont représentées sur la Figure III-60. L'atténuation de la tige χ est plus forte que celle de la tige M . Nous avons également mesuré l'intensité d'un pic de Bragg de surstructure chimique. Son intensité

reste pratiquement constante jusqu'à sa disparition brutale à T_c (transition du 1^{er} ordre en volume).

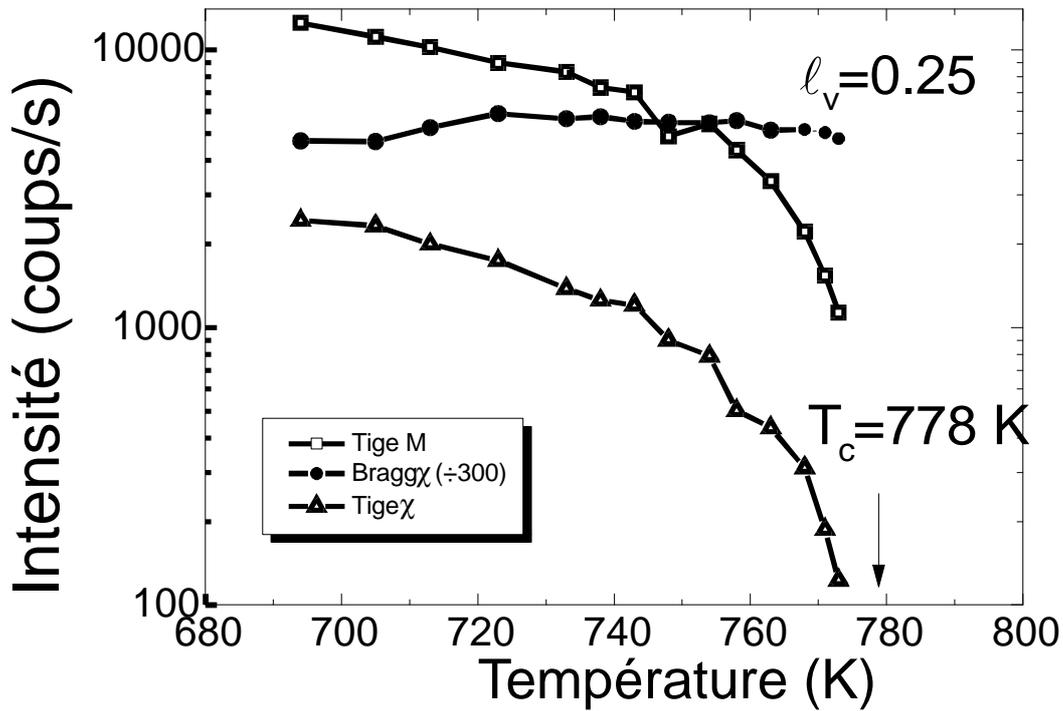


Figure III-60 Mesures en température de l'intensité des tiges M et c à $l_v=0.25$ et de l'intensité d'un pic de surstructure chimique $(0\bar{1}1)$.

Les calculs précédents ont montré que l'intensité des tiges χ est reliée au paramètre $h_{j/}(0)$ et celle des tiges M au paramètre δL_0 .

On extrait de la mesure de l'intensité des tiges χ à $l_v=0.25$ la valeur de $h_{j/}(0,T)$, défini par la relation (III-22), de la façon suivante : La variation d'intensité relative en fonction de $h_{j/}(0,T)$ est connue théoriquement par notre modèle. On normalise ce résultat théorique sur la mesure en supposant que pour les plus basses températures de mesure ($\sim T_c-100$ K) le paramètre d'ordre est proche de 1 (+0.0, -0.25). Une incertitude subsiste sur cette valeur puisque les intensités mesurées ne montrent pas un palier très étendu en température. On extrait ainsi de la mesure d'intensité l'évolution en fonction de la température, de $h_{j/}(0,T)$ (Figure III-61).

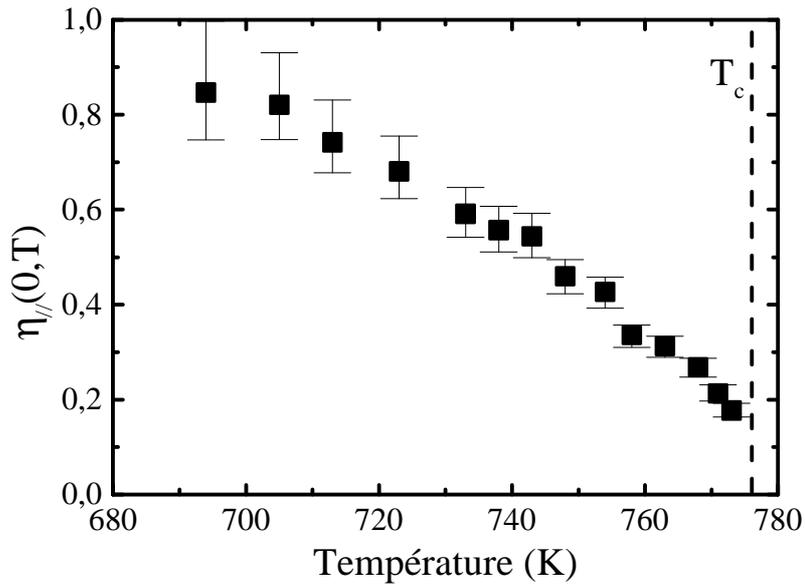


Figure III-61 Mesure du paramètre d'ordre en fonction de la température.

Les valeurs obtenues pour le paramètre d'ordre $h_{//}(0, T)$ correspondent à l'apparition du désordre à la surface.

Le paramètre d'ordre $h_{//}(0, T)$ décroît avec la température selon une loi de puissance $(T_c - T)^\beta$ avec $\beta = 0.62 \pm 0.05$ (Figure III-62). Ce comportement est en accord avec les prédictions théoriques de D.M. Kroll et G. Gomper [19, 20]. La valeur de l'exposant est non universelle et est liée à la valeur des interactions atomiques [20]. A titre de comparaison, Alvarado *et al.*[21] ont mesuré un exposant pour la face $\text{Cu}_3\text{Au}(100)$ $\beta = 0.77$.

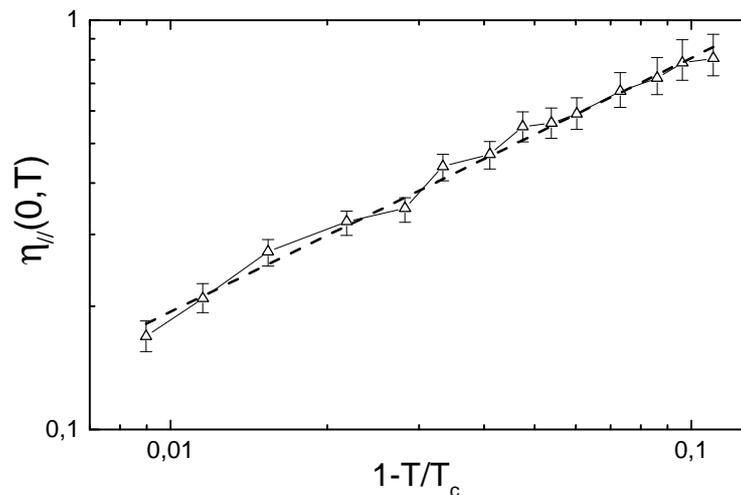


Figure III-62 Evolution du paramètre d'ordre $h_{//}(0, T)$ près de T_c . La droite est un ajustement par une loi de puissance $(T_c - T)^b$ avec un exposant $b = 0.62 \pm 0.05$.

Les valeurs de $h_{//}(0,T)$ mesurées indiquent que l'on observe le seuil de l'apparition du désordre qui précède le mouillage. Il faut préciser que dans Cu_3Au le phénomène avait été observé par Dosh et al. [17] en mesurant le paramètre d'ordre en fonction de la profondeur de pénétration des rayons X (mesures de réflectivité sur un pic de Bragg dans le plan de surface, en faisant varier l'angle d'incidence). Ici le même phénomène est mis en évidence en analysant l'intensité des tiges de troncature χ .

Les valeurs de $h_{//}(0,T)$ mesurées peuvent aussi être comparées à celles obtenues dans l'étude du mouillage des APB en volume sur le même alliage [22]. Pour comparer les deux expériences, nous avons reporté sur la Figure III-63 l'épaisseur de la zone désordonnée mesurée par microscopie électronique en transmission et l'épaisseur 2Λ tirée de la mesure de $h_{//}(0,T)$ par la relation suivante (voir (III-22)) :

$$2\Lambda = 2x \operatorname{atanh} \left(1 - 2 \frac{h_{//}(0,T)}{h_{\text{volume}}} \right) \quad (\text{III-23})$$

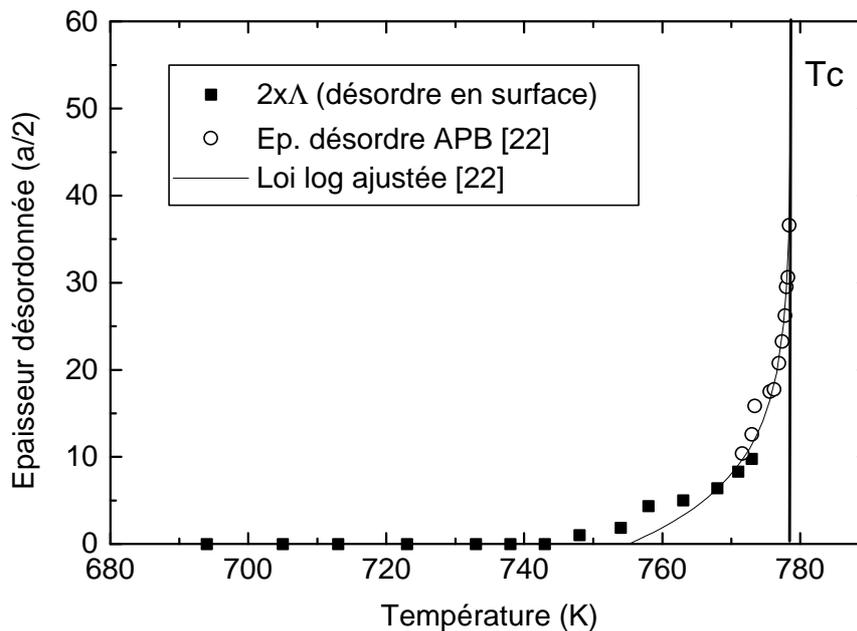


Figure III-63 Evolution de l'épaisseur désordonnée autour des parois d'antiphase en fonction de la température. ○ mesures par microscopie électronique en transmission [22]. ■ valeurs de L tirées de nos mesures de $h_{//}(0,T)$ par la relation (III-23).

La Figure III-63 montre un bon accord entre les mesures d'épaisseur désordonnée en surface et celles faites au niveau des parois d'antiphases pour les

températures supérieures à $T_c - T = 5$ K. Ceci confirme que la région que nous explorons est le début du mouillage par le désordre.

Les tiges M nous informent sur l'évolution de l'asymétrie des terrasses. On peut calculer à l'aide de la fonction (III-21) l'évolution de l'intensité de la tige M à $\ell_v = 0.25$ en fonction du paramètre d'asymétrie δL_0 . Les mesures de l'asymétrie en fonction de la température par diffraction d'hélium, nous donnent une valeur de $3,48 a_0 \pm 0.1$ à $T = 694$ K. A l'aide de ce point on peut normaliser les mesures expérimentales de l'intensité de la tige et les valeurs calculées. On peut ainsi relier les intensités mesurées à la valeur de δL_0 correspondante. Le résultat de cet ajustement est donné dans la figure Figure III-64.

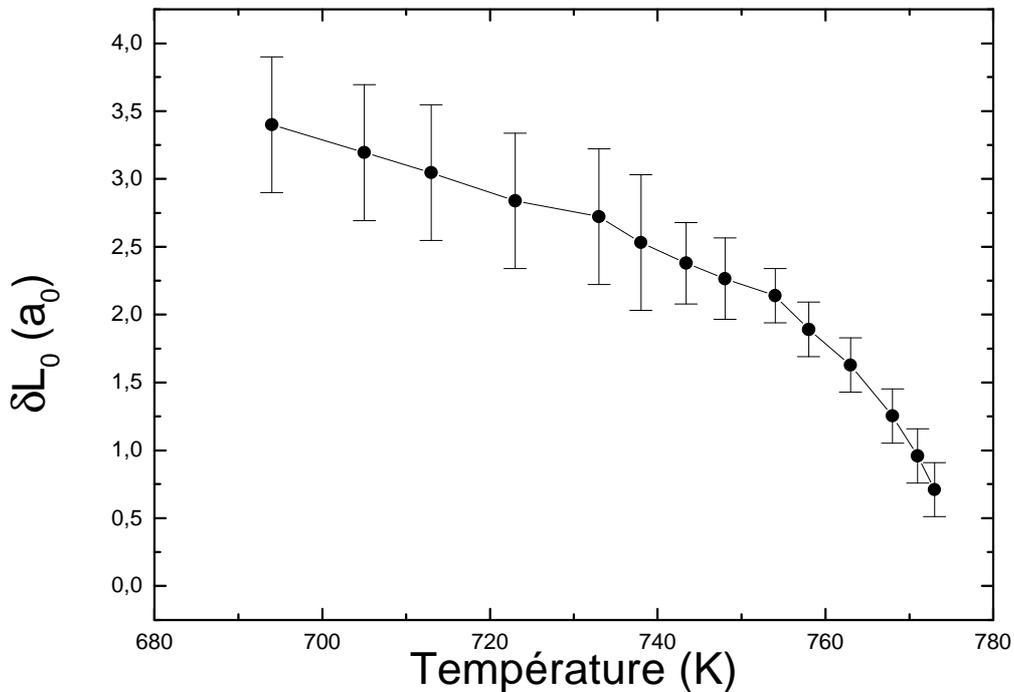


Figure III-64 Evolution de l'asymétrie δL_0 en fonction de la température.

L'asymétrie des terrasses δL_0 décroît continûment jusqu'à T_c comme cela avait été observé par diffraction d'hélium.

On peut alors représenter l'évolution de δL_0 en fonction de $h_{//}(0)$ (Figure III-65). Il faut noter que le point ($h_{//}(0) = 0$, $\delta L_0 = 0$) est donné par l'expérience. On obtient une dépendance pratiquement linéaire.

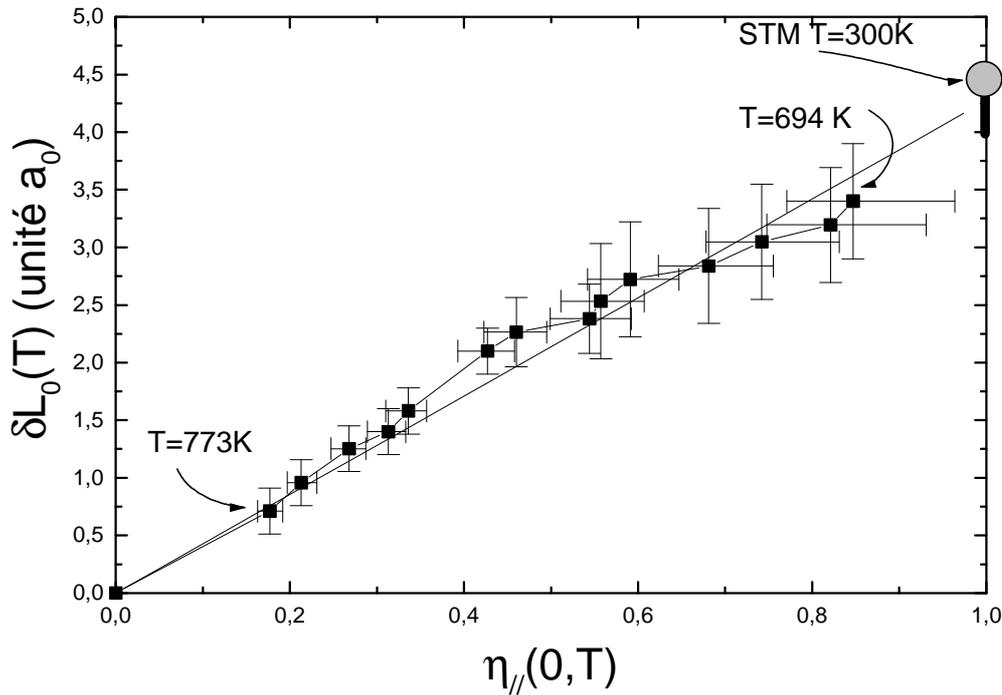


Figure III-65 Evolution de l'asymétrie δL_0 en fonction du paramètre $\eta_{//}(0, T)$. Le trait noir épais indique l'évolution de δL_0 à paramètre d'ordre constant - extrapolée des mesures STM à 293 K.

Une extrapolation linéaire en ($\eta_{//}(0)=1$) donne une valeur de $\delta L_0=4.3 a_0$. Cette valeur est comprise entre la valeur mesurée par STM à 293 K ($\delta L_0=4.5 a_0$) et la valeur extrapolée des mesures STM à 600 K ($\delta L_0=4 a_0$).

6° Conclusion de l'étude rayons X

Cette étude par rayons X a atteint son but. Nous avons pu obtenir simultanément des informations sur la structure et l'ordre chimique en surface par l'analyse de l'intensité des tiges de troncature. La variation linéaire de l'asymétrie (δL_0) avec le paramètres d'ordre ($\eta_{//}(0)$) montre la simultanité des deux transitions. Le désappariement progressif des marches apparaît ainsi relié à la perte d'ordre chimique par mouillage de la surface par le désordre.

7° Bilan de l'étude "Morphologie d'équilibre"

Les résultats des expériences par STM, diffractions d'hélium et diffraction de rayons X forment un tout cohérent.

- ◆ Le STM montre que la structure d'équilibre de l'alliage, bien ordonné, présente des marches appariées.
- ◆ La diffraction d'hélium confirme cette observation. Elle permet de mettre en évidence une transition continue vers une structure de marches simples au dessus de T_c .
- ◆ La transition morphologique est aussi observée par diffractions de rayons X. Cette technique nous a permis de faire le lien entre cette évolution de la structure et la transition d'ordre chimique en surface.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Thèse Laurence Masson Université Paris XI Orsay -1994-.
- [2] R.Kariotis and Mg. Lagally Surf Sci 248, 295 (1991).
- [3] M.A Newton, S. M. Francis Y. Li, D. Daw and M. Bowker Surf Sci. 259, 45 (1991).
- [4] R.H. Bergmans, M. Van de Grift, A.W. Denier van de Gon and H. H. Brongersma Surf Sci. 345, 303 (1996).
- [5] L. Masson, L. Barbier, J. Cousty and B. Salanon Surf Sci Letter 324, L378 (1995).
- [6] L. Barbier, L. Masson, J. Cousty and B. Salanon, Surf. Sci., 345, 197 (1996).
- [7] M. Giesen, J. Frohn, M. Poensgen, J.F. Wolf, and H. Ibach J. Vac. Sci. Technol. A 10, 2597 (1992).
- [8] S. Rousset, S. Gauthier, O. Siboulet, J.C. Girard, S. de Cheveigné, M. Huertat-Garnica, W. Sacks, M. Belin and J. Klein Ultramicroscopy 42, 515 (1992).
- [9] N.C. Bartelt, T.L. Einstein and E. Williams Surf. Science **276**, 308 (1992).
- [10] P. Hecquet, B. Salanon Surf. Sci 366, 415 (1996).
- [11] M. Guillopé and B. Legrand Surf. Sci. 215, 577(1989).
- [12] L. Barbier, A. Loiseau, B. Salanon Phys Rev B 50 7-4929 (1994).
- [13] A. G. Khatchaturian Prog. Mater Sci. 22, 1 (1978).
- [14] R. Lipowsky and W. Speth Phys Rev B 28, 3983 (1983).
- [15] V. Mazauric Thèse Paris Sud Orsay -1992-.
- [16] C. Ricolleau , thèse de l'université Paris IV (1993).
- [17] H. Dosh, L. Mailänder, A. Lied, J. Piesl, F. Grey , R.L johnson and S. Krummacher Phys Rev Lett. 60,2382 (1988).
- [18] X. Tolleres, H.A. van der Vegt, V.H. Etgens, P. Fajardo, J. Alvarez, and S. Ferrer Surf. Sci. 364, 242 (1996).
- [19] D.M. Kroll and G. Gomper Phys. Rev. B 36,7078 (1987).
- [20]G. Gomper and D.M. Kroll Phys B 38,459 (1988).
- [21]S.F. Alvarado M. Campagna, A. Fattah, W. Uelhoff Z. Phys. B66, 103 (1987).
- [22] Ch. Ricolleau, A. Loiseau, F. Ducastelle et R. Caudron Phys. Rev. Lett. 68, 3479 (1992).

Chapitre IV:

Cinétique de mise en ordre

I - Introduction

Dans l'étude de la morphologie d'équilibre de la surface $\text{Cu}_{83}\text{Pd}_{17}(1,1,11)$ (chapitre III), il a été montré que la structure en marches appariées de l'alliage ordonné est reliée à l'ordre chimique dans les premiers plans. Au cours de la mise en ordre, une structure en domaines, définis selon l'appariement des marches, est observée à la surface. Les images STM à résolution atomique permettent d'identifier les frontières de domaines comme étant des parois d'antiphase (chapitre III-I). Ceci montre le lien étroit entre les domaines morphologiques et les domaines ordonnés chimiquement. La visualisation directe des domaines permet donc de suivre aisément et sans ambiguïté la cinétique de mise en ordre morphologique (et donc chimique) à la surface. Ce type d'étude n'avait aussi jamais été réalisé sur une face vicinale. C'est pourquoi nous avons

entrepris d'étudier la cinétique de mise en ordre à la surface de l'alliage $\text{Cu}_{83}\text{Pd}_{17}(1,1,11)$. L'article qui suit donne les résultats de cette étude.

Pour introduire cet article, nous rappelons brièvement ci-dessous quelques études antérieures concernant la mise en ordre en volume et en présence d'une surface.

La cinétique de mise en ordre en volume d'un alliage ordonné A_3B a été le sujet de nombreuses études théoriques et expérimentales. Du point de vue expérimental, l'alliage modèle ordonné L1_2 le plus étudié est Cu_3Au . La structure de l'état ordonné (L1_2) et de l'état désordonné (A_1) de Cu_3Au ainsi que les caractéristiques thermodynamiques de la transition du 1^{er} ordre à 390°C sont bien connues en volume [1,2,3]. La transition chimique s'effectue à paramètre d'ordre non-conservé ($\eta=0$ phase désordonnée, $\eta=1$ phase ordonnée) [4]. La brisure de symétrie par rapport à l'état A_1 provoque la formation de 4 domaines de translation et de parois d'antiphase séparant ces domaines [5] (cf. Chapitre I). Pour Cu_3Au , l'orientation des parois est très anisotropique. En effet, elles s'orientent suivant les directions des plans du cube [5, 6, 7, 8, 9]. La cinétique de mise en ordre de volume peut être suivie en diffraction X par l'analyse des pics de surstructure liés à l'ordre chimique [10]. Aux temps longs, l'évolution de la taille des domaines suit une loi de puissance en $t^{1/2}$ [1, 2, 11, 12]. Lifshitz-Allen-Cahn [13] ont montré que cette évolution est dirigée par la courbure locale des parois de domaines et que l'exposant $1/2$ est universel (chapitre I).

La surface de Cu_3Au a été de nombreuses fois étudiée [14, 15, 16, 17, 18, 19, 20]. Ces différents travaux ont abouti aux résultats suivants. Il a été mis en évidence un phénomène de ségrégation de surface de l'élément minoritaire (Au) ainsi qu'une relaxation du premier plan de surface. Un phénomène de mouillage par le désordre impliquant un possible changement d'ordre de la transition en surface a été mesuré par Dosh *et al.* [20]. Concernant la cinétique de mise en ordre, Mc Rae *et al.* [16] ont plus particulièrement regardé en DEL l'évolution de la taille des domaines en surface ($\text{Cu}_3\text{Au}(100)$). Il faut cependant noter que ces auteurs ont négligé l'influence de la rugosité à laquelle ils sont pourtant sensible (analyse d'un pic de surstructure non-phase : $\Delta\vec{k} \cdot \vec{h} \neq 0$ avec h hauteur d'une marche atomique).

Observation of domain structure and coarsening at Cu-Pd alloy vicinal surfaces

S. Goapper, L. Barbier, and B. Salanon

Service de Recherches sur les Surfaces et l'Irradiation de la Matière, CEA/Saclay, 91191 Gif sur Yvette, France

A. Loiseau

Laboratoire d'Etude des Microstructures, ONERA-CNRS, Boîte Postale 72, 92322 Châtillon-sous-Bagneux Cedex, France

X. Torrelles

European Synchrotron Radiation Facility, Boîte Postale 220, 38043 Grenoble Cedex, France

(Received 2 February 1998)

The morphology of a vicinal surface of an A_3B -type ordered alloy [$\text{Cu}_{83}\text{Pd}_{17}(1,1,11)$] is investigated by STM and He diffraction. In the ordered state of the alloy, domains with paired steps are observed and STM images reveal the link between the surface structure and the chemically ordered underlying domains. The surface domain size grows during aging as $t^{1/2}$. The activation energy for this coarsening process is found to be 2.2 eV. This value is close to the one obtained for bulk ordering. [S0163-1829(98)04319-7]

The comprehension of surface microstructures is of fundamental and technological interest as they are expected to play a major role in the related fracture, adhesion, wear, or catalytic properties of solids. In bulk alloys chemical ordering has been investigated for a long time together with its relation with metallurgical properties.¹ Binary alloys that undergo a chemical order-disorder transition (at T_c) on a fixed lattice are of generic interest to perform such studies. In the vicinity of surfaces, concentrations and chemical order at equilibrium are perturbed by segregation,² and reduced coordination of surface atoms gives rise to surface-induced disorder for temperatures close to the transition temperature T_c .^{3,4} Moreover, the kinetics of ordering was found to exhibit original features when taking place near the surface.^{5,6} The trend to chemical ordering is likely to affect dramatically the surface morphology as well. Previous studies of Cu-Pd alloys revealed that the surface equilibrium morphology can be strongly linked to chemical order. Indeed a double step structure was observed below T_c (778 K) (Refs. 7–9) on vicinals of $\text{Cu}_{83}\text{Pd}_{17}$. Moreover, it was found that above T_c (i.e., when long-range chemical order is destroyed) the double step structure on this alloy reverts to a single step one, showing that the surface morphological transition is chemical order driven [8,9]. Indications for double height steps were also found for Cu_3Au .^{10,11}

These A_3B -type alloys exhibit a first-order phase transition from a low- T simple cubic $L1_2$ structure described by a three-component order parameter¹² to a high- T disordered fcc state. As for bulk chemical ordering symmetry breaking leads to the coexistence of 4 translational variants bounded by 3 types of antiphase boundaries (APB's). The density of APB's is further reduced in the subsequent coarsening stage.^{13,14} This latter stage is in fact characterized by a single length scale, the average domain size. For a first-order transition with a nonconserved order parameter this size is expected to follow a $t^{1/2}$ universal behavior according to Lifshitz¹⁵ and Allen-Cahn¹⁶ (LAC).

In this paper we report on direct observations by scanning tunneling microscopy (STM) of the paired step structure on a

vicinal surface of an A_3B -type alloy. For a sample shortly aged below T_c we see domains of paired steps, separated by walls. For step edges we have obtained atomic resolution images that exhibit contrast between Cu and Pd atoms. This allows us to identify unambiguously surface walls with the emergence of APB's. Domains of paired steps on the surface thus give an unprecedented real space picture of chemically ordered domains on the surface of an alloy. We show that STM images allow one to measure the characteristic surface domain size and to follow the coarsening stage of step pairing.

We have chosen to investigate the same vicinal surface of (001) as in Ref. 9 [viz. $\text{Cu}_{83}\text{Pd}_{17}(1,1,11)$],¹⁷ step height $h = 1.83 \text{ \AA}$, step-step distance along $[1\bar{1}0]$ $L_0 = 5.5a$ with $a = 2.59 \text{ \AA}$. For this vicinal surface the ideal bulk truncation would exhibit terraces alternately pure Cu and mixed Cu-Pd. Under ultrahigh vacuum the sample was first Ar^+ bombarded at room temperature (RT) and then annealed above T_c ($T = 873 \text{ K}$) for 1 h to restore surface concentrations. After such a treatment the disordered sample was aged below T_c for chemical ordering and subsequently cooled to RT for STM observations. For long ordering time (48 h at $T_c - 30 \text{ K}$) constant current STM pictures of the surface show double steps separating double width terraces ($2L_0$).⁹ For short ordering time (1 h at $T_c - 30 \text{ K}$) STM images show that step pairing exhibits a domain structure (see Fig. 1). Along line-like zones, which we call surface domain walls (SDW's), steps separate locally to pair differently. Within each domain double steps are rather straight and strongly coupled.

The chemical nature of step edges can be inferred from STM images with atomic resolution. Let us consider the left side of the STM picture in Fig. 2: along the crest of the upper step edge ($A_1 - A_2$) we measured for the tip height modulation period 2.6 \AA , i.e., the crystallographic distance between adjacent atoms a . In contrast, the measured height modulation period along the crest of the lower step edge ($B_1 - B_2$) is 5.2 \AA . This strongly suggests that the terrace ending at ($A_1 - A_2$) is pure copper (period a) whereas the subterrace

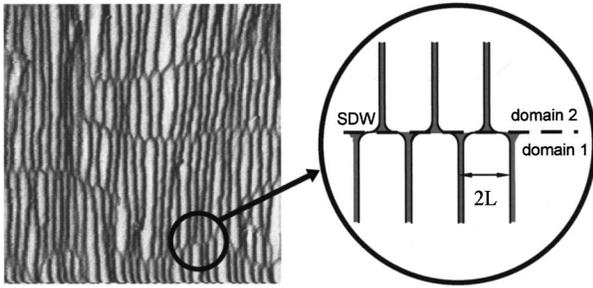


FIG. 1. Left: top view of the gradient of STM tip height across the step direction of the $\text{Cu}_{83}\text{Pd}_{17}(1,1,11)$ surface (after 48 h annealing at $\Delta T = 13$ K, image size $1024 \times 1024 \text{ \AA}^2$). Paired steps are seen as broad dark lines. Right: scheme of a surface domain wall (SDW) at a magnified scale.

atomic plane is mixed Cu-Pd (period $2a$). This is in accordance with the bulk structure and in agreement with ion scattering experiments on the (110) surface of a Cu-Pd alloy.^{18,19} Note that only vicinals of alloys can provide such information on the composition of subsurface crystallographic planes that would be invisible in the case of singular surfaces. The STM picture in Fig. 2 is crossed by a SDW whose step pairing is different on each side. One sees that when crossing the SDW the tip height modulation along the A step edge changes from 2.6 \AA ($A_1 - A_2$) to 5.2 \AA ($A_3 - A_4$). Conversely the tip height modulation along the B step edge changes from 5.2 \AA ($B_1 - B_2$) to 2.6 \AA ($B_3 - B_4$). On the left side of the SDW the terrace plane ending at ($A_1 - A_2$) is Cu while on the right side the very same crystallographic plane becomes a subterrace Cu-Pd one (emerging at the $A_3 - A_4$ step). The chemical composition of (001) atomic planes thus

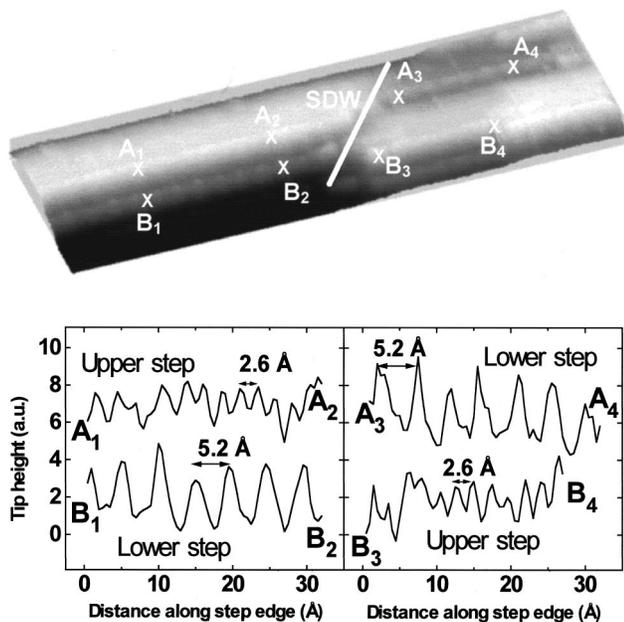


FIG. 2. Perspective view of a $32 \times 128 \text{ \AA}^2$ STM image with atomic resolution along step edges. Heavy white line: SDW. Curves: tip height along the crest of steps A and B . On the left side of the SDW A (B) is an upper (lower) step with a tip height period 2.6 \AA (5.2 \AA , one atom out of two is seen). The reverse is seen on the right side of the SDW.

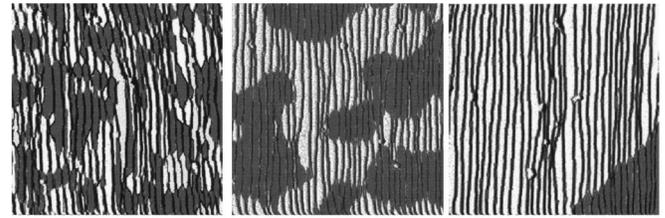


FIG. 3. $1024 \times 1024 \text{ \AA}^2$ STM pictures after, from left to right: 8 min, 1 h, and 48 h annealing at $\Delta T = 13$ K. Grey and white areas are surface domains colored according to step pairing. The analysis of results shows that areas with a given pairing correspond to chemically ordered domains.

changes from Cu to Cu-Pd across SDW's. These boundaries are unambiguously the manifestation of the emergence of APB's involving a phase shift in the Pd concentration profile perpendicular to the terraces. The near surface chemical domain structure is apparent via the step domain structure. As there are only two ways to pair adjacent steps the surface exhibits two variants. Note that only 2 APB's out of the 3 possible ones involve a change in the composition of bulk (001) atomic planes when crossing the boundary²⁰ and can be seen as SDW's.

From large-scale STM images (Fig. 3) the shape of the surface domains can be directly observed. SDW's exhibit no strong preferred orientation, very much like bulk APB's.²¹ We have deduced a characteristic length Λ as follows. We measured the total length L_{SDW} of observable SDW's on several STM images (total surface S). Λ is deduced as $\Lambda = (2S/L_{\text{SDW}})$. In order to follow the kinetics of domain coarsening, we measured Λ for different ordering temperatures below T_c ($\Delta T = T_c - T = 83, 46,$ and 13 K) and ordering times (10^3 to 2×10^5 s). In each case at least 5 pictures (minimum size $512 \times 512 \text{ \AA}^2$) were analyzed. Figure 3 shows typical images for different aging times. The variation of Λ as a function of aging time shown in Fig. 4 is discussed below.

Once the surface morphology of $\text{Cu}_{83}\text{Pd}_{17}(1,1,11)$ is precisely known by STM, it is tempting to use a surface sensitive diffraction probe to follow *in situ* the domain coarsening kinetics at the ordering temperature. We have thus achieved

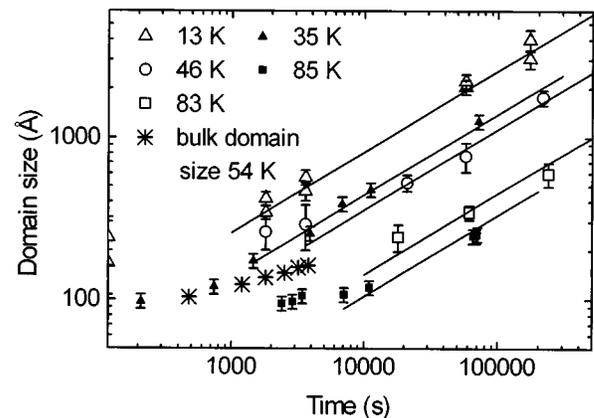


FIG. 4. Domain size vs annealing time at given temperatures indicated by ΔT . Open symbols: STM measurements; Full symbols: He measurements. Lines are best fits with $A(T)t^{1/2}$ law. *: Bulk domain size as determined by x-ray diffraction.

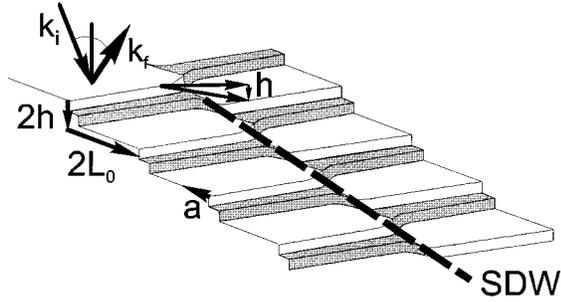


FIG. 5. Schematic perspective view of the surface across a bulk APB, which emerges as a SDW. Step edges with Cu-Pd mixed composition are shaded. h : single step height as well as perpendicular component of the SDW translation vector. k_i and k_f : wave vectors for He diffraction in DSS conditions. a : kink vector at step edges.

thermal energy atom scattering (TEAS) measurements on our sample. As He atoms do not penetrate into the bulk this diffraction technique is highly sensitive to the surface morphology and rather insensitive to differences between Cu and Pd. All measurements were done with the incidence plane perpendicular to the step direction and with wave vector $k_i = 6.4 \text{ \AA}^{-1}$. Diffraction peaks for the ideal double step surface fulfill the Bragg condition $2(\mathbf{L}_0 + \mathbf{h}) \cdot \mathbf{q} = 2m\pi$. $|\mathbf{L}_0| = 5.5a$ is the single terrace width, $|\mathbf{h}|$ is the height of a single step, and \mathbf{q} is the momentum transfer; see Fig. 5. In the presence of SDW's, adjacent domains are translated with respect to each other. The component of the translation vector perpendicular to terraces is \mathbf{h} . In addition to this type of disorder, step edges meander and exhibit kinks of length a . Generally, both contribute to peak broadening. In order for diffraction to be exclusively domain structure sensitive (DSS) we have chosen the incidence angle of the He beam so that an odd order peak ($m=5$) is specular to the terraces and in phase opposition with respect to \mathbf{h} ($\mathbf{h} \cdot \mathbf{q} = m\pi$). The diffraction peak of interest is then sensitive neither to the step disorder nor to the component of the domain shift parallel to the terraces ($\mathbf{q} \perp \mathbf{L}_0$). This diffraction peak is thus selectively sensitive to SDW's. The ($m=5$) peak was scanned perpendicular to the incidence plane and we found that peak broadening is minimum for DSS conditions, as expected. After long aging (48 h at $T_c - 10 \text{ K}$) the peak shape is Gaussian and its width is resolution limited. After a short aging the peak is broadened and its shape is well fitted by an instrument convoluted Lorentzian (width W_L). The characteristic surface domain size was deduced as $\Lambda = (2\pi/W_L)$. Results reported on Fig. 4 show a nice agreement with STM data and are discussed below.

STM ($\Delta T = 13 \text{ K}$) and TEAS ($\Delta T = 35 \text{ K}$) show that Λ follows a $A(T)t^n$ law with $n = 0.5 \pm 0.05$. For shorter times a slower variation is observed, this initial stage being longer for lower temperatures, very much like in bulk Cu_3Au .²² Fitting TEAS and STM late stage data for larger ΔT with $A(T)t^n$ and keeping consistently $n = 1/2$ gives the temperature dependence of the prefactor, which in turn is related to the diffusion constant of the ordering process. The activation energy deduced from an Arrhenius plot of $A(T)$ is $2.25 \pm 0.15 \text{ eV}$ [Fig. 6].

Finally, as morphological domains coincide with chemically ordered domains, it is of interest to compare our values

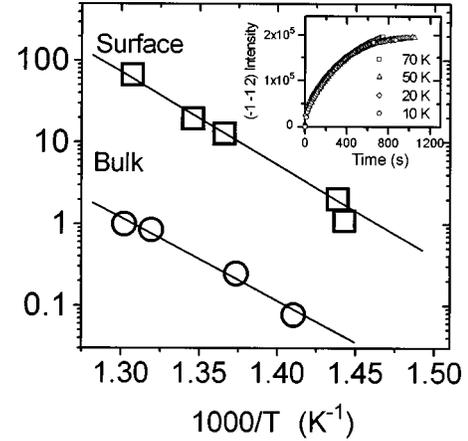


FIG. 6. Arrhenius diagram for (\square) square of the prefactor $A(T)$ ($\text{\AA}^2 \text{ s}^{-1}$) of $t^{1/2}$ for Λ . Full line is best fit (activation energy = $2.25 \pm 0.15 \text{ eV}$). (\circ) time scaling factor (unity for $\Delta T = 10 \text{ K}$) of the $(\bar{1}\bar{1}2)$ peak intensity (activation energy = $2.0 \pm 0.15 \text{ eV}$). Inset: Time scaling of the x-ray diffraction peak intensity (counts) after quenching from above T_c to given ΔT . Time scale is for $\Delta T = 10 \text{ K}$.

of domain size and activation energy for surface domain coarsening with corresponding values for bulk chemical ordering. For this purpose we have used x-ray data taken at ESRF on the very same sample. Bulk ordering kinetics at constant T was followed by measuring versus time the $(\bar{1}\bar{1}2)$ bulk chemical order diffraction peak (bulk DSS condition). The incidence angle (0.3°) was above the critical angle $\alpha_c = 0.27^\circ$. We found that the central peak intensity variation after quenches from above T_c to $\Delta T = 70, 50, 20$, and 10 K can be time scaled (see Fig. 6-inset). An Arrhenius plot of the time scaling factors gives a bulk ordering activation energy of $2.0 \pm 0.15 \text{ eV}$, very close to the measured surface value. From peak width scaling measurements for $\Delta T = 54 \text{ K}$ ($t = 500$ to $3 \times 10^3 \text{ s}$) we have determined the corresponding bulk characteristic length [note that 2 APB's out of 3 contribute to the broadening of the $(\bar{1}\bar{1}2)$ bulk peak]. Results reported in Fig. 4 are of the same order as the surface domain sizes measured by STM or TEAS. Note that from the variation of bulk domain size measured for short times ($t < 1 \text{ h}$) one cannot extrapolate the value of the late stage exponent.

In summary, we have shown that the morphological resolution of STM allows one to explore surface chemical ordering via step arrangements and to follow kinetics. Within experimental errors the size of bulk domains and that of surface domains turn out to be similar, this is also true when comparing bulk and surface activation energies. The value of the time exponent n for surface domains is compatible with the LAC formalism.

Our prime result is the visualization of the emergence of APB's at the surface. This observation is in contrast with recent results on $\text{Cu}_3\text{Au}(001)$, for which Reichert *et al.*⁶ reported that no APB's involving a phase shift in the Au concentration profile perpendicular to the surface are created in the near surface region during ordering. These authors explain this observation as due to the oscillatory segregation profile present above T_c ,²³ which acts as a template for chemical ordering, thus pointing out a surface specific ordering effect not seen here. For our Cu-Pd vicinal surface these very APB's are apparent on STM images. The two systems

are indeed different in several aspects. Note first that APB's in Cu_3Au are strongly anisotropic [conservative (001)], in contrast with APB's in Cu-Pd, which exhibit no preferred orientation, this could induce changes in the localization of APB's near the surface. Most importantly, for a vicinal surface, segregation effects on neighboring terraces act in phase opposition so that on the average possible template effects

are canceled. Whether it is the presence of steps or a difference between the two alloys that brings about these contrasting behaviors it is clear here that the surface morphology reflects the subsurface chemical order.

We would like to thank S. Clausse for his help in performing the STM experiments. We are greatly indebted to the Surface Diffraction group at ESRF.

-
- ¹J. D. Gunton, M. San Miguel, and P. S. Sahni, in *Phase Transitions and Critical Phenomena*, Vol. 8, edited by C. Domb and J. L. Lebowitz (Academic Press, London, 1983).
- ²See, e.g., J. Tersoff, *Phys. Rev. B* **42**, 10 965 (1990), and references therein.
- ³R. Lipowsky and W. Speth, *Phys. Rev. B* **28**, 3983 (1983).
- ⁴H. Dosch, L. Mailänder, A. Lied, J. Peisl, F. Grey, R. L. Johnson, and S. Krummacher, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 2382 (1988); L. Mailänder, H. Dosch, J. Peisl, and R. L. Johnson, *ibid.* **64**, 2527 (1990).
- ⁵E. G. McRae and R. A. Malic, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 737 (1990); *Phys. Rev. B* **42**, 1509 (1990).
- ⁶H. Reichert, P. J. Eng, H. Dosch, and I. K. Robinson, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 3475 (1997).
- ⁷L. Barbier, B. Salanon, and A. Loiseau, *Phys. Rev. B* **50**, 4929 (1994).
- ⁸S. Goapper *et al.* (unpublished).
- ⁹L. Barbier, S. Goapper, B. Salanon, R. Caudron, A. Loiseau, J. Alvarez, S. Ferrer, and X. Torrelles, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 3003 (1997).
- ¹⁰H. Niehus and C. Achete, *Surf. Sci.* **289**, 19 (1993).
- ¹¹E. G. McRae, T. M. Buck, R. A. Malic, W. E. Wallace, and J. M. Sanchez, *Surf. Sci.* **238**, L481 (1990).
- ¹²F. Ducastelle, *Order and Phase Stability in Alloys (Vol. 3 Cohesion and Structure)* (North-Holland, Amsterdam, 1991).
- ¹³S. E. Nagler, R. F. Shannon, C. R. Harkless, and M. A. Singh, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 718 (1988).
- ¹⁴R. F. Shannon, S. E. Nagler, C. R. Harkless, and R. M. Nicklow, *Phys. Rev. B* **46**, 40 (1992).
- ¹⁵I. M. Lifshitz, *Zh. Eksp. Teor. Phys.* **42**, 1354 (1962) [*Sov. Phys. JETP* **15**, 939 (1962)].
- ¹⁶S. M. Allen and J. W. Cahn, *Acta Metall.* **27**, 1085 (1979).
- ¹⁷Note that the composition of the sample was chosen in order to correspond to the congruent point in the bulk phase diagram.
- ¹⁸M. A. Newton, S. M. Francis, Y. Li, D. Daw, and M. Bowker, *Surf. Sci.* **259**, 45 (1991).
- ¹⁹R. H. Bergmans, M. Van de Grift, A. W. Denier van der Gon, and H. H. Brongersma, *Surf. Sci.* **345**, 303 (1996).
- ²⁰L. Potez and A. Loiseau, *Interface Sci.* **2**, 91 (1994).
- ²¹C. Ricolleau, A. Loiseau, F. Ducastelle, and R. Caudron, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 3591 (1992).
- ²²T. Hashimoto, K. Nishimura, and Y. Takeuchi, *Phys. Lett.* **65A**, 250 (1978).
- ²³H. Reichert, P. J. Eng, H. Dosch, and I. K. Robinson, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 2006 (1995).

II - Discussion et conclusion :

Les études dans l'espace réel (STM) et dans l'espace réciproque (diffraction d'hélium) présentées dans cet article nous ont permis de suivre la cinétique de mise en ordre de la surface $\text{Cu}_{83}\text{Pd}_{17}(1,1,11)$.

Comme en volume [21], on observe que les parois ne présentent aucune orientation privilégiée. Nous avons montré que l'évolution de la taille moyenne des domaines suit une loi $t^{1/2}$. Cet exposant est en accord avec le modèle de Lifshitz-Allen-Cahn [13]. Qualitativement, les images montrent une réduction de la courbure des parois d'antiphases.

En surface, les domaines ordonnés semblent avoir la même taille qu'en volume. Il est aussi remarquable que les énergies d'activation mesurées pour la mise en ordre en surface (2.25 ± 0.15 eV) et en volume (2.0 ± 0.15 eV) soient très proches. A titre de comparaison, les énergies de formation d'une lacune en volume sont de 1.3 eV pour le cuivre et 1.7 eV pour le palladium. Les énergies de migration de lacunes sont de 0.7 eV (Cu) et 1.0 eV (Pd) [22]. A partir de ces valeurs, on peut estimer une énergie d'activation de 2,0-2,7 eV pour l'échange par un mécanisme lacunaire dans l'alliage Cu_3Pd . Ce domaine de valeurs se compare bien à l'énergie mesurée pour la mise en ordre dans notre système.

La comparaison de nos résultats, pour une face vicinale, avec une étude récente de la face dense $\text{Cu}_3\text{Au}(001)$ par Reichert *et al.* [23] est aussi intéressante. Ces auteurs mesurent, par diffraction de rayons X, un exposant $n = 0.36 \pm 0.02$ pour la croissance des tailles des domaines ordonnés (profondeur de pénétration des rayons X de 370 Å). L'exposant obtenu est inférieur à 0.5. Ils indiquent que cette différence de comportement peut être due à un écart à la stoechiométrie de leur échantillon $\text{Cu}_{76.4}\text{Au}_{23.6}$.

De plus, ils observent que la largeur angulaire du pic de surstructure (110) reste constante au cours de la mise en ordre. L'intensité du pic (110) est proportionnelle à la composante du paramètre d'ordre perpendiculaire à la surface (Chapitre I, Formules I-4 et I-5). Sa largeur constante rend compte de l'absence d'évolution des parois d'antiphase,

dont le vecteur de translation à une composante perpendiculaire à la surface (parois [101] et [011] voir Figure I-8). Dans la phase désordonnée, ces mêmes auteurs [24] ont observé un profil oscillant de composition dans les premiers plans de surface. A partir de ces résultats, ils concluent que la présence de la surface modifie le processus de mise en ordre: celui ci est initié dans les premiers plans par le profil de ségrégation (Figure IV-1).

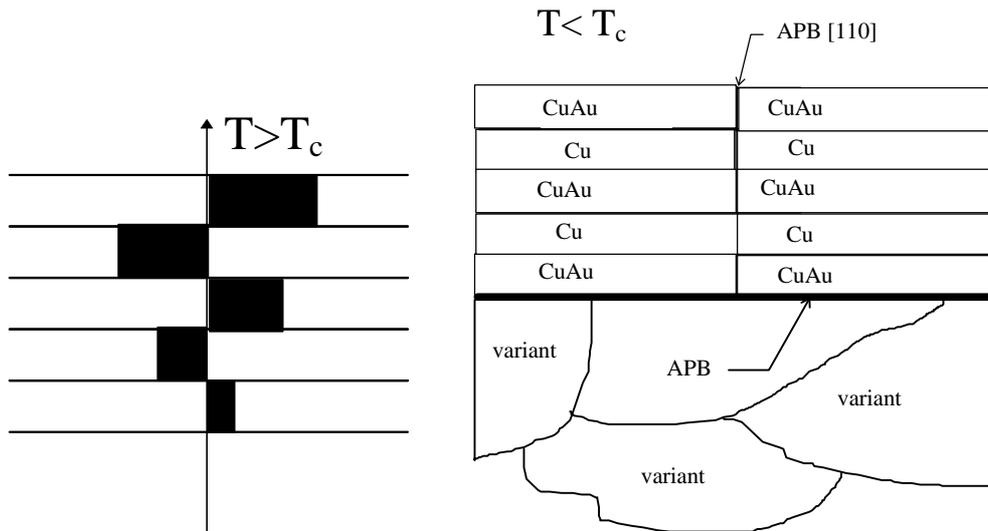


Figure IV-1 A gauche: Profil de concentration oscillant à la surface $T > T_c$ de l'alliage Cu_3Au . A droite : Mise en ordre de la face dense à partir du profil de concentration.

Pour un échantillon présentant des marches résiduelles, celles-ci induisent un décalage dans le profil de concentration oscillant ($T > T_c$) (voir Figure ci-dessous)

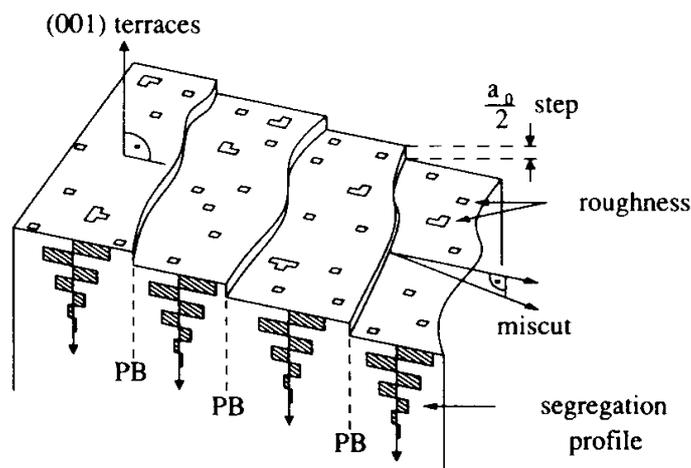


Figure IV-2 Schéma de la morphologie de la surface $Cu_3Au(001)$ présentant des marches résiduelles pour $T > T_c$. PB indique les parois d'antiphase, pour le profil oscillant de concentration, attachées aux marches. (d'après [25])

Au cours des premiers instants de la mise en ordre, des parois d'antiphase apparaissent à l'aplomb de chaque marche que Reichert *et al.* ne voient pas évoluer.

Nos observations sur une face vicinale diffèrent sur ce point. En effet, il est remarquable que dans le cas de notre alliage Cu_3Pd , ce sont précisément les parois d'antiphase, dont le vecteur de translation entre variants a une composante en z , que l'on observe en STM et qui nous servent à suivre la mise en ordre. Des domaines ordonnés de taille supérieure à la distance entre marches se forment.

Cette comparaison semble montrer une différence essentielle dans la mise en ordre en présence d'une phase dense et d'une face vicinale. Sur une face dense l'émergence de $2/3$ des parois serait interdite alors qu'elles sont observées sur une face vicinale. Mais avant de conclure de façon définitive il faut noter que les deux systèmes Cu_3Pd et Cu_3Au sont différents sur plusieurs points. En particulier; les parois d'antiphase dans Cu_3Au ont, contrairement au cas de Cu_3Pd , une orientation très anisotrope (orientation les directions cristallographiques du cube [8]). Ceci peut induire un changement dans la localisation des parois près de la surface.

Une étude par STM d'une face $\text{C}_{83}\text{Pd}_{17}(100)$ permettrait d'être plus affirmatif dans notre conclusion.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] S.E Nagler, R.F Shannon et C. R. Harkless Phys Rev. Lett 61, 718 (1988).
- [2] R.F Shannon, Jr Stephen, E. Nagler, C. R. Harkless et R. M. Nicklow. Rev. B 46, 40 (1992).
- [3] K. F. Ludwig G. B Stephenson, J.L. Jordan-Sweet, J. Mainville, Y.S. Yang et M. Sutton Phys Rev Lett 61, 1859 (1988).
- [4] J.D Gunion, M. San Miguel et P.S Sahni in Phase Transitions et Critical Phenomena, edited by C. Domb et J.L Lebowitz (Academic press London 1983) vol 8.
- [5] R.M. Fisher et M.J Marcinkowski Phil. Mag 6, 1385 (1961).
- [6] G.E. MiPoquette et D.E. Mikkola Trans. of the Met. Soc. of AIME 245, 743 (1969).
- [7] K.F. Ludwig, G.B. Stephenson, J.L. Jordan-Sweet, J. Mainville, Y.S. Yang et M. Sutton Phys. Rev. Lett. 61, 1859 (1988).
- [8] L. Potez, A. Loiseau Inter. Sci. 2, 91 (1994).
- [9] R. Kikuchi et J.W. Cahn, Acta Metall. 27, 1337 (1979).
- [10] B.E. Warren, X-Ray Diffraction (Dover, New York, 1990)
- [11] Y. Noda, S. Nishihara, et Y. Yamada, J. Phys. Soc. Jpn 53,4241 (1984 ; T. Hashimoto, K. Nishimura et Y. Takeuchi J. Phys So.c Jpn. 45, 1127 (1978).
- [12] Z. W. Lai Phys. Rev. B 41, 9239 (1990).
- [13] S.M. Allen, J.W Cahn Acta Metall. 27, 1085 (1979).
- [14], V. Sundaram, R.S. Alben, W.D. Robertson Surf. Sci. 46, 653 (1974).
- [15]E.G. Mc Rae, R.A. Malic, Surf. Sci. 148, 551 (1984).
- [16] E.G. McRae et R.A. Malic Phys.Rev.Lett. 65,737(1990); E.G. McRae et R.A. Malic Phys.Rev B 42, 1509 (1990) .
- [17] S.F. Alvarado M. Campagna, A. Fattah, W. Uelhoff Z. Phys. B 66, 103 (1987).
- [18] J.M. Sanchez, Surf. Sci. Lett. 157, L297 (1985).
- [19] T.M Buck, G.H. Wheatley, L. Marchut, Phys. Rev. Lett. 51, 43 (1983).
- [20] H. Dosch, L. Miländer, A. Lied et J. Peisl, F. Grey, R.L. Johnson et S. Krummacher Phys.Rev.Lett. 60, 2382 (1988).
- [21] C. Ricolleau Thèse de l'université Paris VI (1992).

- [22] Landolt Börnstein New Series Group III/25 2.3.2 p. 233 et 255 reference therein.
- [23] H. Reichert, P.J. Eng, H. Dosch, J. Peisl et I.K Robinson, Phys Rev Lett. 78, 3475 (1997).
- [24] H. Reichert, P.J. Eng, H. Dosch, et I.K Robinson Phys. Rev. Lett. 74, 2006 (1995).
- [25] H. Reichert et H. Dosch Surf. Sci. 345, 27 (1996).

Chapitre V:

Pd/Cu(1,1,11) : Formation d'un alliage de surface et évolution de la structure.

L'étude approfondie de la surface $\text{Cu}_{83}\text{Pd}_{17}(1,1,11)$ nous a permis de déterminer le couplage entre sa structure en marches appariées et l'ordre chimique dans le plan de surface. Après dépôt de palladium sur une face de cuivre pur on peut former par recuit un alliage de surface. Une structure en marche appariées, semblable à celle observé sur l'alliage massif, peut elle résulter de la formation d'un tel alliage restreint aux premiers plans de surface ?

Dans ce chapitre, nous présentons l'étude de la modification de la morphologie de la face Cu(1,1,11) après un dépôt de palladium dans les conditions connues de formation de l'alliage de surface.

Après un bref rappel bibliographique, nous présenterons les résultats obtenus pour le système étudié Pd/Cu(1,1,11) par diffraction d'électrons lents (DEL), spectroscopie Auger (AES) et diffraction d'atomes neutres d'hélium. Ces techniques nous ont permis de caractériser l'évolution de la distribution des marches pour différentes préparations de la surface et d'étudier sa cinétique.

I - Point Bibliographique

De nombreuses études se sont consacrées à la réalisation de structures à l'échelle nanométrique par la formation d'un alliage de surface par dépôt d'un métal sur une surface. D'un point de vue fondamental, la dissolution d'une couche mince déposée est très étudiée en physique des surfaces. Les études sur les surface bimétallique ont été également fortement motivées par leur activité catalytique. Une présentation générale de la formation d'alliages bimétalliques obtenus par dépôt a été exposée chapitre II.

Nous avons étudié le dépôt de palladium sur une surface vicinale de cuivre.

Le système palladium sur cuivre (face dense) à été largement étudié par diffraction d'électrons lents (DEL), spectroscopie d'électrons Auger (AES), diffusion d'ions et STM. On peut noter que le cas de Au sur Cu(100) est similaire [1,2]. Pour un dépôt de Pd à température ambiante, on observe, par DEL, une structure $c(2 \times 2)$ pour un taux de couverture de 0.5 monocouche, provoquée par la formation d'un alliage Cu-Pd en surface [3]. S.C. Wu et al [4] montrent que l'alliage formé est quasi-planaire (Pd situé $0.02 \pm 0.03 \text{ \AA}$ au dessus du Cu). La formation de l'alliage de surface nécessite l'échange entre un atome de Pd déposé et un atome de Cu du substrat. Ceci explique l'observation d'adatoms de Cu [5]. Ces adatoms peuvent coalescer ou se combiner avec des atomes de Pd pour former une surcouche incomplète pure cuivre ou alliée. Des études de chimisorption de CO [3, 6] et de diffusion d'ions de basse énergie [7] indiquent une structure $c(2 \times 2)$ de l'alliage de surface avec des atomes de Pd en seconde couche. A 300K et pour un dépôt de 0.5 MC sur une face Cu(100), Pope et al [8] ont montré que le palladium se répartissait dans les deux premiers plans. Anderson et al.[9] ont étudié la dissolution de 0.5 MC de Pd à 353K et ont également observé la formation d'un alliage partiellement ordonné en seconde couche recouvert de cuivre. Ils notent que la $c(2 \times 2)$ est bien mieux définie après un léger recuit à 340 K. Ces observations sont en

accord avec les études expérimentales sur des surfaces d'alliages massifs Cu-Pd (001) et (110) [10, 11] qui montrent que le plan terminal est pur cuivre. Murray *et al.* [12,13] ont observé par STM à température ambiante la structure en îlots de la couche incomplète. Le plan atomique supportant ces îlots peut être pur cuivre ou allié CuPd. Ces mêmes auteurs ont observés la formation de l'alliage dans les terrasses près d'un bord de marche. Le cuivre éjecté migre en bord de marche. Par déplacement de la marche on recouvre les domaines alliés.

La formation d'un alliage ordonné de surface par dépôt de Pd, inférieur à la monocouche, sur les surfaces denses de cuivre est donc bien caractérisée. Nous utiliserons ces résultats pour définir nos conditions expérimentales.

II - Expériences de diffraction d'Hélium

Nous avons choisi la diffraction d'hélium pour étudier la formation de l'alliage de surface et son influence sur la morphologie de surface. Cette technique est bien appropriée pour d'obtenir des informations sur la répartition des marches. Elle présente le grand avantage, par rapport au STM, de pouvoir explorer rapidement la structure moyenne de la surface pour différentes conditions de préparation (dépôts, recuits) et autorise les études en températures.

1° Calibration du dépôt de Palladium

Le dépôt de palladium est obtenu par épitaxie d'un jet moléculaire. L'échantillon est exposé à un flux de Pd provenant d'une cellule de Knüdsen stabilisée à la température de 1400K. Nous définissons le taux de couverture en Pd par :

$$\Theta_{Pd} = \frac{n_{Pd}}{n_{Cu}}$$

avec n_{Pd} le nombre d'atomes de palladium déposé par unité de surface et n_{Cu} la densité de sites d'adsorption égal à la densité d'atomes de la surface de cuivre sur la terrasse. Pour un échantillon Cu(1,1,11) ce nombre est de $n_{Cu}=1.54 \cdot 10^{15}$ sites cm^{-2} . La monocouche (MC) est donnée par $\Theta_{Pd}=1$.

La quantité de Palladium déposée est délicate à quantifier en valeur absolue. Une étude préliminaire par spectroscopie d'électrons Auger (AES) et DEL a permis de calibrer notre évaporateur. En AES, le cuivre présente 2 pics principaux à 60 eV et 920 eV et le palladium 2 pics mal résolus à 326 eV et 330 eV. Les rapports de l'intensité des pics du Pd sur celle du pic Cu basse énergie et sur celle du pic Cu haute énergie en fonction du temps d'évaporation à 300 K, sont donnés respectivement sur la Figure V-1 et sur la Figure V-2.

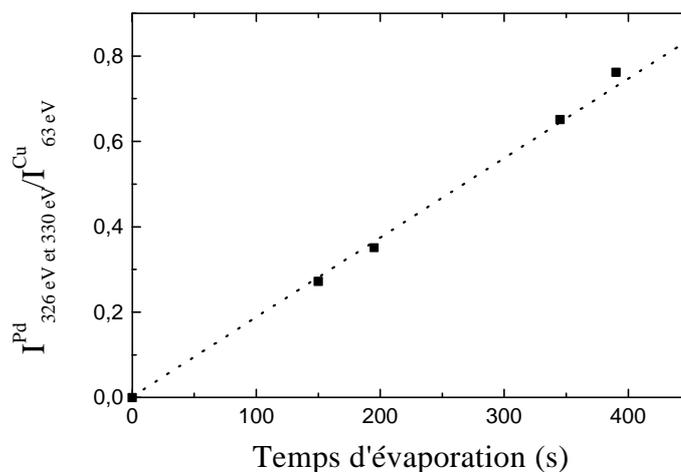


Figure V-1 Rapport des pics 326 et 330 eV du Palladium sur le pic 63 eV du Cuivre à 300K (I_{Cu} décroît, I_{Pd} croît)

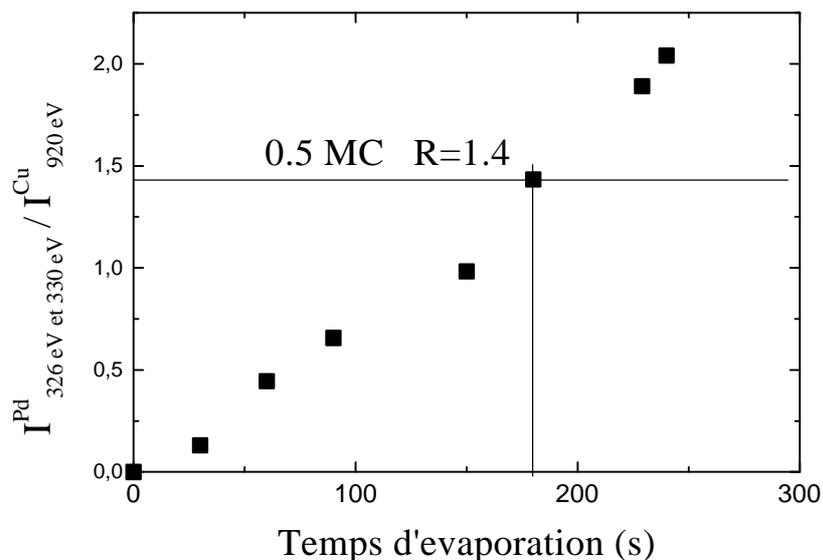


Figure V-2 Rapport des pics 326 et 330 eV du Palladium sur le pic 920 eV du Cuivre à 300K ($I_{Cu}^{920\text{ eV}}$ constant, I_{Pd} croît)

Ces mesures montrent que l'évolution du rapport d'intensité des pics palladium sur celui du cuivre est linéaire avec le temps d'évaporation.

Après avoir déterminé la calibration absolue du flux de l'évaporateur, la quantité de Pd déposée pourra donc être connue par le temps d'exposition de la surface. Pour ceci, nous avons utilisé les résultats de l'étude de Pope *et al.* [14]. Pour des conditions de flux identiques, ces auteurs ont observés à 300 K une reconstruction de surface en $c(2 \times 2)$ pour un taux de couverture Θ_{Pd} , mesuré en RBS (Rutherford Backscattering), de 0.55 ± 0.05 MC. Dans notre expérience, on observe la même reconstruction $c(2 \times 2)$ en diffraction d'électrons lents (DEL) après un dépôt de 180 s à 300 K. Ceci nous permet de connaître le flux de notre évaporateur de palladium : $3 \cdot 10^{12}$ atomes $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$. De plus, le rapport pour ce taux de couverture, entre les intensité des pics Auger du palladium et celui du cuivre (920 eV), est de $R=1,4$. Rapport identique à celui mesuré par Pope *et al.*[14] pour le même taux de couverture.

La référence utilisée pour cette calibration a été récemment discutée. Murray *et al.* [12] ont obtenu une faible intensité des pics de surstructure $c(2 \times 2)$ pour ce taux de couverture mesuré par RBS. Leurs observations STM (300 K) montrent que l'alliage de surface est mal ordonné pour ce dépôt. Ils observent une $c(2 \times 2)$ mieux ordonnée pour un taux de couverture plus élevé (0.85 MC). Cependant, Anderson *et al.* [9] mettent en cause la température exacte de l'échantillon : ils observent que la $c(2 \times 2)$ est bien mieux définie après un léger recuit à 340 K. Nos observations identiques à celles de [9,14] aussi bien en DEL qu'en AES, nous confortent dans le choix de notre calibration.

2° Mesure de sections efficaces de diffusion pour He

Au chapitre II, nous avons défini la section efficace totale d'un adsorbant pour la diffraction d'hélium. Elle est mesurée en ajustant la perte d'intensité d'un pic dans les premiers instants du dépôt [15]. L'étude de la section efficace permet d'obtenir des informations sur la répartition des atomes adsorbés. Pour interpréter l'atténuation du pic en terme de section efficace, on considère deux situations :

◆ Pour les faibles taux de couverture, l'intensité totale I_0 de la surface est réduite par la diffusion incohérente provoquée par les adsorbats. Si l'on considère une répartition aléatoire des atomes alors l'intensité est donnée par:

$$I = I_0(1 - \sum_{Pd} n_{Cu} \Theta_{Pd}) \tag{V-1}$$

avec n_{Cu} le nombre d'atomes du substrat par unité d'aire, Θ_{Pd} le taux de couverture de Pd.

◆ Pour des taux de couverture plus élevés $\Theta_{Pd} > 0.01$, on observe que la décroissance du pic a un comportement non linéaire. Il est donc nécessaire d'utiliser une formule plus appropriée. Pour de larges sections efficaces, l'intensité en fonction du taux de couverture peut être reproduite en ajustant la fonction :

$$\frac{I}{I_0} = (1 - \Theta_{Pd})^{\sum_{Pd} n_{Cu}} \tag{V-2}$$

La formule (V-2) donne une bonne estimation de l'aire non perturbée par des adsorbats.. La dépendance en loi de puissance provient du recouvrement des sections efficaces des atomes proches . Cette formule est valide pour des taux de couverture inférieurs à la saturation des sites d'adsorption et se simplifie en l'équation (V-1) pour $\theta_{Pd} \ll 1$.

La section efficace dépend de l'angle d'incidence. L'une des raisons est purement géométrique et peut être reliée, soit au nombre d'atomes adsorbés vu par le faisceau incident, soit à l'effet d'ombre de l'adsorbat (Figure V-3). En assimilant les centres diffuseurs à des hémisphères, la section efficace mesurée varie selon :

$$\Sigma_{Pd}^{He} = \Sigma_{mes} \cos \mathbf{q}_i$$

pour un pic spéculaire à la surface. Cette dépendance est une approximation grossière comme l'a montré B. Poelsema et al [15], mais explique l'augmentation de Σ_{mes} avec l'angle d'incidence sur une face dense.

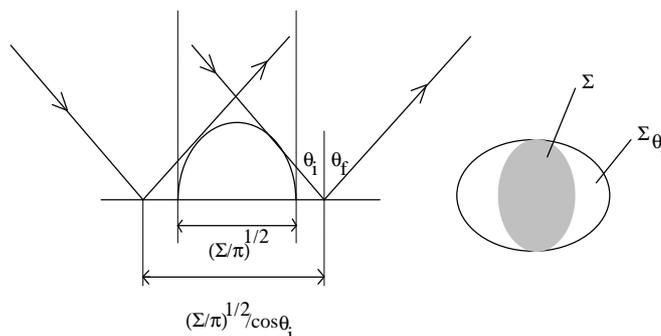


Figure V-3 Effet d'ombre de l'adsorbat [15]

Dans notre étude, la face Cu(1,1,11) présente un réseau périodique de marches espacées de 14.08 Å. Pour être insensible aux effets du désordre de bords de marches, nous avons mesuré l'atténuation d'un pic, le (2,0), dans la position phase $\Delta\vec{K} \cdot \vec{a}_0 = 0$ (cf chapitre II). Dans ces conditions le pic est en position spéculaire aux terrasses.

a) Mesure de Σ^{Pd} à T=130K et 300 K

Nous avons mesuré Σ_{Pd} à T=130 K (échantillon refroidit à l'azote liquide) et à T=300 K, température où l'alliage se forme. La Figure V-4 donne l'évolution typique de l'intensité du pic (2,0) à 130 K en fonction du dépôt (la direction des marches est perpendiculaire au jet, l'angle d'incidence $\theta_i=50^\circ$ et $k_i=6.5 \text{ \AA}^{-1}$). L'intensité demeure constante à la fin de l'évaporation quelque soit le taux de couverture. On conclut qu'à cette température les atomes de palladium restent immobiles sur la surface.

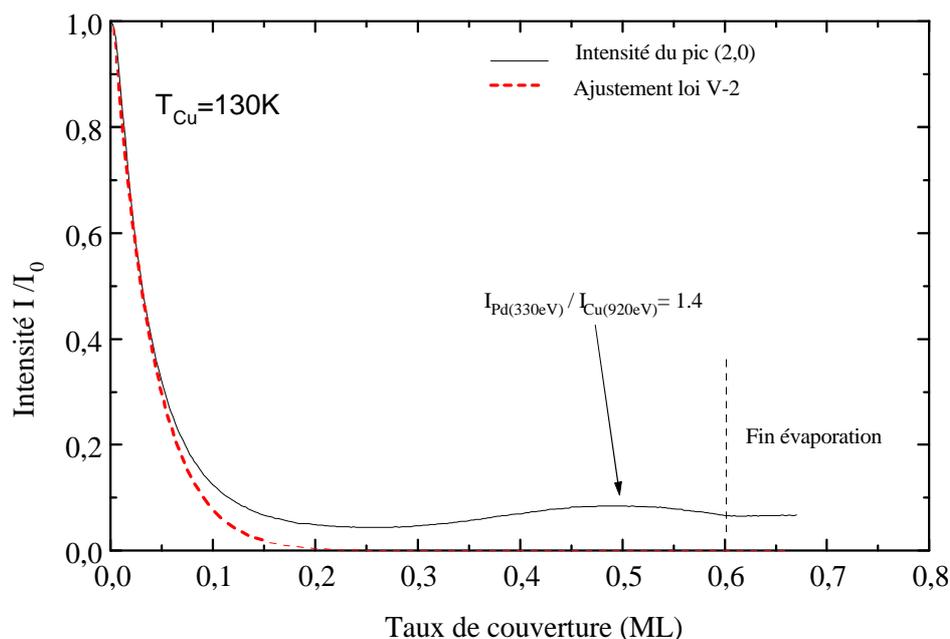


Figure V-4 Mesure de l'intensité du pic (2,0) au cours du dépôt. L'ajustement de la décroissance initiale par la loi (V-2) donne une section efficace de $106 \pm 10 \text{ \AA}^2$. Cette mesure est répétée pour chaque dépôt afin de contrôler le flux de l'évaporateur

A partir de l'ajustement de la mesure de décroissance entre 0 et 0.15 MC, par la fonction (V-2), on obtient une valeur de la section efficace $\Sigma_{Pd} = 106 \pm 10 \text{ \AA}^2$ (130 K) (Figure V-4). Pour une température de substrat de 300K, on mesure une section efficace nettement plus basse : $\Sigma_{Pd} = 11.6 \pm 3 \text{ \AA}^2$ (300 K).

b) Interprétation des sections efficaces

La valeur de la section efficace Σ_{Pd} mesurée à 130 K peut être comparée à celles du soufre [16] ou du plomb [17] mesurées sur la même face Cu(1,1,11) et à la même température. Pour ces deux cas la distribution des atomes est aléatoire .

Pd à 130K	S à 130K	Pb à 130K
$106 \pm 10 \text{ \AA}^2$	$160 \pm 10 \text{ \AA}^2$	$87 \pm 10 \text{ \AA}^2$

La valeur mesurée est proche de celle du Plomb. La forte section efficace à 130 K indique que l'adsorbat se place de façon dispersé sur les terrasses. La faible valeur mesurée à 300 K indique un rapide réarrangement de la surface au cours du dépôt. On peut comparer cette situation également à celle du plomb où l'on a observé une diminution irréversible de la section efficace (Σ_{Pb} diminue de $87 \pm 10 \text{ \AA}^2$ (130K) à $45 \pm 10 \text{ \AA}^2$ après recuit à 450K), interprétée* comme due à la formation d'un alliage de surface [17]. La diminution de Σ_{Pd} à 300 K est en accord avec l'observation de la formation d'un alliage de surface [4].

3° Etude au taux de couverture $\theta_{Pd}=0.5$ MC à 340K

Pour étudier l'évolution de la face vicinale Cu(1,1,11) après formation de l'alliage de surface, nous avons tout d'abord repris l'étude de la face nue par diffraction d'hélium [19, 20] puis celle de surface recouverte de 0.5MC de Pd et recuite à 340K. C'est pour ces conditions de dépôt et recuit que l'on observe en DEL la reconstruction $c(2 \times 2)$ la mieux définie.

* Des études STM récentes du système Pb/Cu(100) ont confirmé la formation de l'alliage de surface. [18]

Dans toute cette étude, le dépôt de palladium est fait sur la surface refroidie à 130 K. Ceci permet de contrôler à l'aide de la diffraction d'atomes neutres d'hélium la bonne reproductibilité des dépôts. En effet, à cette température, on observe sur la décroissance du pic (2,0) en phase un maximum local pour le dépôt de 0.5 MC (Figure V-4). L'échantillon est ensuite recuit pour former l'alliage ordonné Cu(100)-c(2x2)Pd. Cette procédure a été utilisée pour tous les taux de couvertures explorés.

a) Evolution du spectre

Après dépôt de 0.5 MC de Pd à 130K, le spectre en diffraction d'hélium est globalement le même que celui d'un face Cu(1,1,11) nue. Les intensité des pics sont simplement atténués du fait de la forte section efficace des atomes adsorbés. Après recuit à 340K le spectre est profondément modifié : un nouveau pic domine le spectre à la position $\frac{1}{2}$ entière dans l'espace réciproque (position de pic (2.5,0) Figure V-5). Les pics entiers adjacents, bien visible sur les spectres associés à la face nue ont une intensité très faible. Aucun autre pic n'a pu être détecté hors du plan d'incidence.

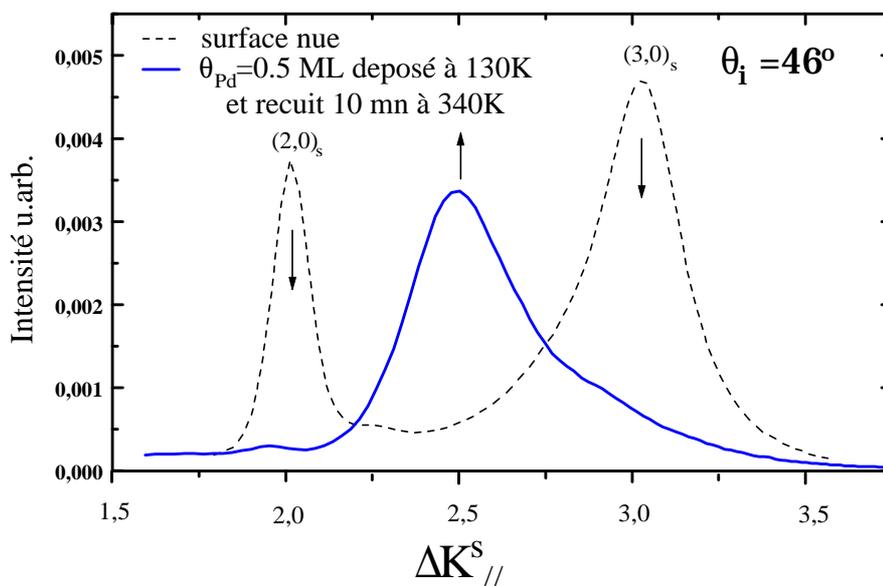


Figure V-5 Spectre de Cu(1,1,11) nue et avec un dépôt de 0.5 MC de Pd à 340K en fonction du transfert de moment parallèle à la surface (unité $2\mathbf{p}/L_0$ (largeur de la terrasse))

La présence du pic (2.5,0) traduit un changement de périodicité de la surface. Plusieurs structures peuvent expliquer la présence de ces pics 1/2 entiers associés au réseau de marches. Rappelons tout d'abord la structure du Cu (1,1,11):

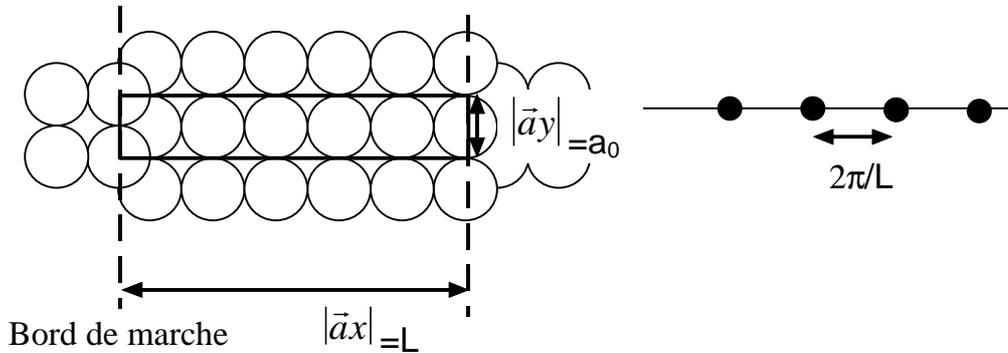


Figure V-6 Maille du réseau réel de surface (1,1,11) -gauche- et du réseau réciproque -droite-

La maille de surface vue en diffraction d'hélium est de période L (Figure V-6). Aucun pic n'est observable hors du plan d'incidence.

Considérons maintenant cette surface (1,1,11) avec un alliage ordonné de structure c(2x2) dans le plan des terrasses, corrélé d'une terrasse à l'autre, on obtient une maille élémentaire (4L x 2a₀) (Figure V-7).

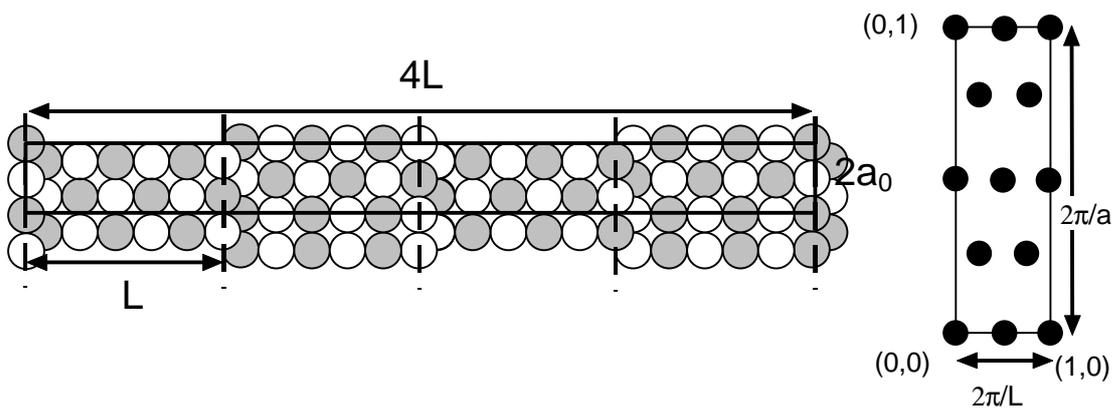


Figure V-7 Maille élémentaire du réseau réel et du réseau réciproque d'une surface avec une distance entre marches (L) et une reconstruction c(2x2) des terrasses.

Si la structure ordonnée présente une corrugation suffisante, cette maille donnerait des pics en dehors du plan d'incidence et également des pics fractionnaires en (n+1/2,0). Expérimentalement, aucun pic n'a été observé hors du plan. De plus l'émergence d'un grand nombre de pics, même de faible intensité, affecterait fortement l'intensité globale

du spectre du fait de l'unitarité de la diffusion d'hélium. Ce qui n'est pas non plus observé.

Enfin considérons le cas d'une maille formée de terrasses non corruguées et asymétriques (Figure V-8).

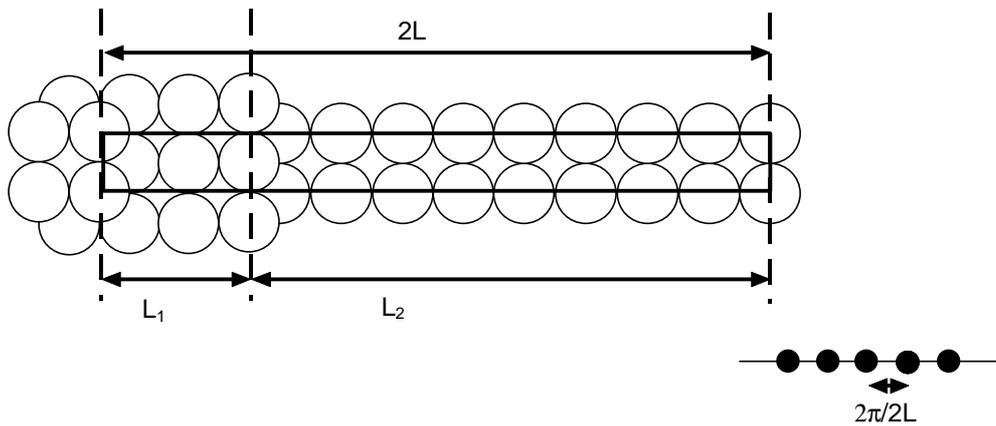


Figure V-8 Maille élémentaire du réseau réel et du réseau réciproque d'une surface (1,1,11) avec des terrasses asymétriques.

Cette maille est parfaitement compatible avec nos observations expérimentales. L'observation de pics fractionnaires indique donc que la présence de l'alliage de surface induit une asymétrie des terrasses. Les marches tendent à former des paires.

b) Mesure de l'asymétrie des terrasses

Pour bien comprendre la modification de morphologie de la surface avec l'alliage de surface, il est important de quantifier la dissymétrie des largeurs de terrasses. Nous avons montré au chapitre II, qu'une étude de l'évolution des intensités des pics de diffraction en fonction du transfert de moment perpendiculaire (ou de l'angle d'incidence) permet d'obtenir une mesure des largeurs de terrasses. La

Figure V-9 représente les différents spectres en fonction de l'incidence pour la face nue ($28^\circ < \theta_i < 54^\circ$) :

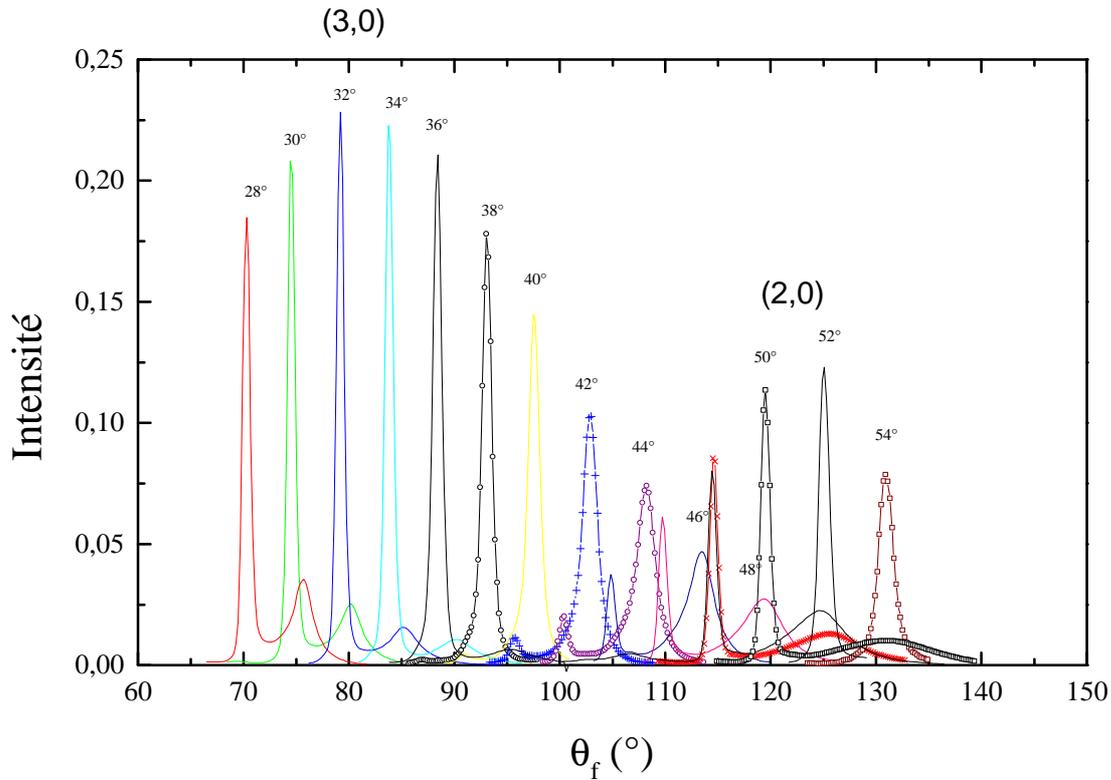


Figure V-9 Spectres pour différentes incidences (θ_i) du jet d'hélium sur la surface Cu(1,1,11) nue. Seul l'indice du pic principal pour chaque groupe de spectres est donné.

Nous avons vu dans le chapitre II que l'intensité d'hélium diffusé par la surface est donné par la relation cinématique :

$$I_{surface}(\mathbf{q}_i, p) = A_0^2 \left(\frac{\sin^2\left(\frac{\Delta\vec{k}(\mathbf{q}_i) \cdot \vec{L}_0}{2}\right)}{\sin^2\left(\frac{\Delta\vec{k}(\mathbf{q}_i) \cdot \vec{a}_0}{2}\right)} \right) \left(\sum_{p=-\infty}^{p=+\infty} d(\Delta\vec{k} \cdot \vec{L} - 2pp) \right)^2 \quad (\text{V-3})$$

avec $\vec{L}_0 = N|\vec{a}_0|$ la largeur de la terrasse. Ainsi l'intensité d'un pic de diffraction ($p,0$) passe par un maximum pour $\Delta\vec{K} \cdot \vec{a}_0 = 0$ (position phase) et décroît de part et d'autre de cette position. La largeur de cette variation d'intensité est reliée à largeur des terrasses (cf. chapitre II fig. II-6). Pour chaque incidence, on ne détecte qu'au maximum trois pics. Pour les faibles incidences ($28^\circ < \theta_i < 44^\circ$), le pic (3,0) est dominant et atteint son maximum d'intensité pour $\theta_i = 32^\circ - 34^\circ$ (position phase), puis décroît en s'élargissant.

Pour les incidences plus élevées ($48^\circ < \theta_i < 54^\circ$), le pic (2,0) devient le pic dominant du spectre et atteint également son intensité maximale pour des conditions proches de sa position phase. Les pics (3,0) et (2,0) semblent bien se comporter suivant la loi définie formule (V-3).

De façon plus quantitative, nous avons mesuré sur chaque spectre l'aire de chaque pic et calculé la phase associée. Les pics ont une largeur qui varie peu dans la direction perpendiculaire au plan d'incidence, ce qui autorise l'intégration uniquement dans la direction $\Delta K_{//}$. Le résultat est donné Figure V-10.

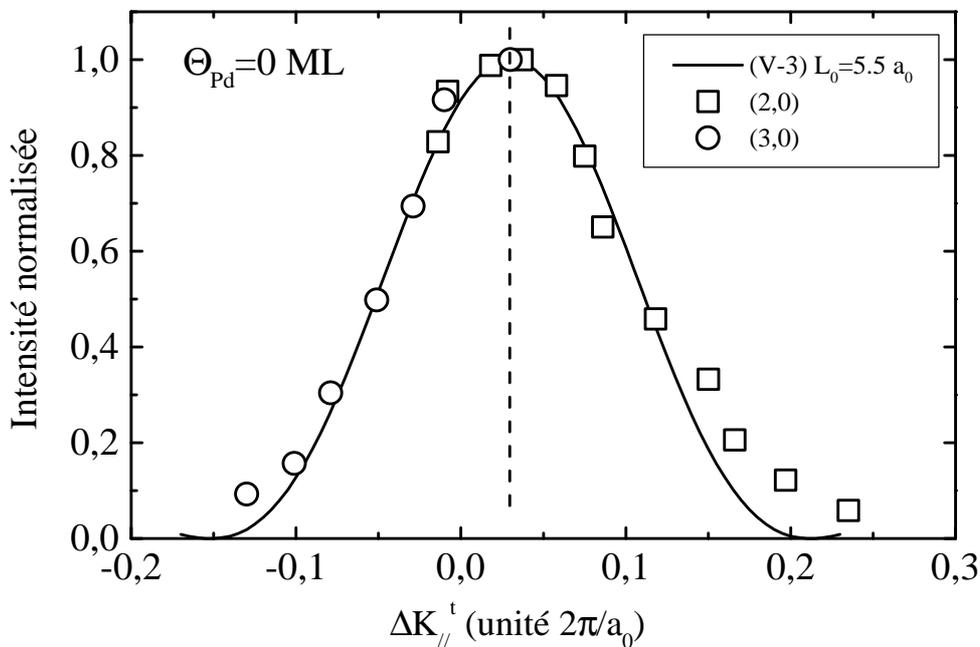


Figure V-10 Aire des pics (2,0) et (3,0) en fonction du transfert de moment parallèle aux terrasses (ou phase). La courbe continue est le résultat du calcul avec la fonction (V-3) pour $L_0 = 5.5 a_0$.

On remarque que les intensités des pics (2,0) et (3,0) de la face nue suivent bien le facteur de forme donné par la surface (1,1,11) constituée de terrasses de longueur $L_0 = 5.5 a_0$. Ce qui valide notre approche. La position d'intensité maximale est légèrement décalée par rapport à la position phase théorique ($\vec{\Delta K} \cdot \vec{a}_0 = 0$). Il y a plusieurs causes possibles à ce décalage : une erreur de mesure sur les angles θ_i et θ_f , une erreur sur la valeur de l'énergie du jet d'incidence ou une erreur de calage de l'échantillon sur le diffractomètre. Nous avons choisi de décaler en transfert de moment

parallèle à la terrasse, les courbes théoriques pour faire coïncider les maxima expérimentaux et théoriques.

Pour la face alliée, les spectres de diffraction ont également été enregistrés pour différentes conditions d'incidences ($28^\circ < \theta_i < 60^\circ$) (Figure V-11) :

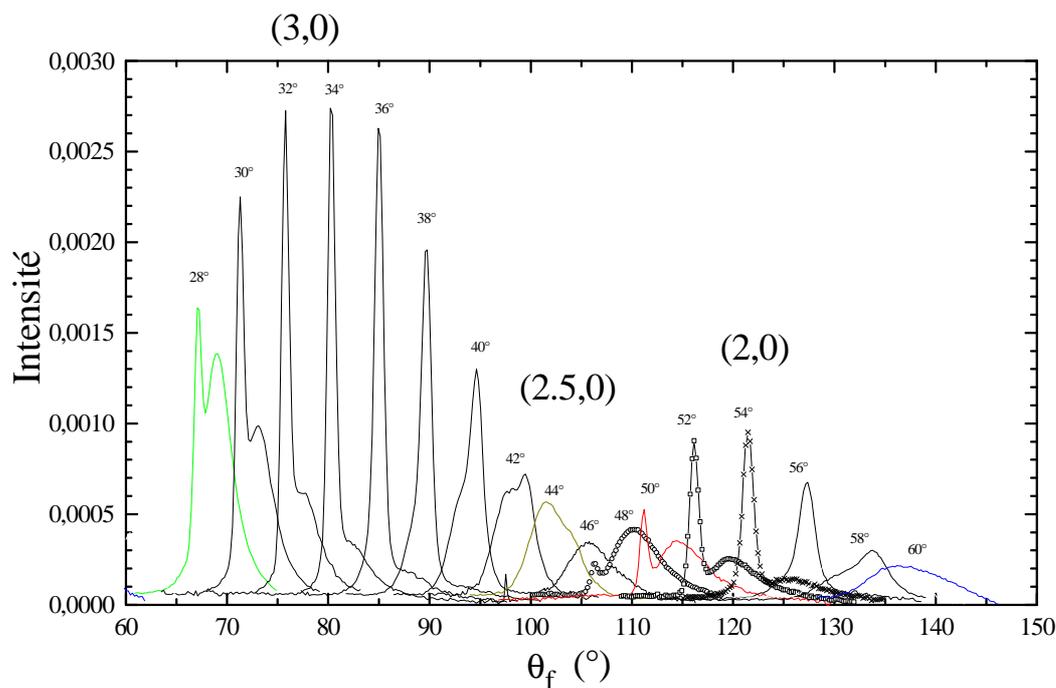


Figure V-11 Spectres pour différentes incidences (q_i) du jet d'hélium sur la surface alliée Cu(1,1,11)-c(2x2)Pd. Seul l'indice du pic principal pour chaque groupe de spectres est donné.

La comparaison des Figure V-9 et Figure V-11 montre que les spectres sont différents pour les 2 surfaces.

Pour la surface alliée Cu(1,1,11)-c(2x2)Pd, les intensités montrent une courbe plus étroite (Figure V-12). Elle est proche des variations théoriques données par des terrasses de largeur double ($2L_0$).

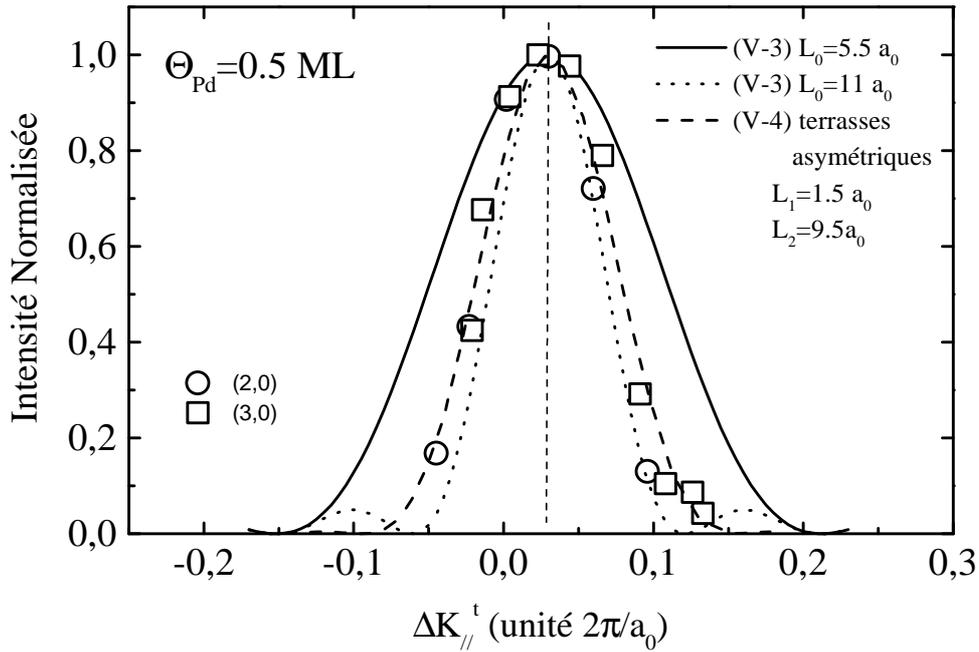


Figure V-12 Aire des pics (2,0) et (3,0) en fonction du transfert de moment parallèle aux terrasses (ou phase) pour une surface alliée Cu(1,1,11)-c(2x2)Pd.
Les courbes sont le résultat du calcul avec la fonction (V-3) ou (V-4) et les largeurs de terrasses indiquées.

Plus précisément, en introduisant des terrasses adjacentes asymétriques de largeur $N_1 \cdot |\vec{a}_0|$ et $N_2 \cdot |\vec{a}_0|$ ($N_1 + N_2 = 11$), l'amplitude de diffraction est donnée par :

$$A_{N_1, N_2}(\Delta\vec{k}) = \left[A(\Delta\vec{k}, N_1) + A(\Delta\vec{k}, N_2) \exp(i \Delta\vec{k} \cdot \vec{L}_1) \right] \quad (\text{V-4})$$

et l'intensité diffractée :

$$I_{N_1, N_2}(\Delta\vec{k}) = \left| A_{N_1, N_2}(\Delta\vec{k}) \right|^2 \cdot \sum_{\vec{G}} \delta(\Delta\vec{K}_{//}^s - \vec{G}) \quad (\text{V-5})$$

Le meilleur accord est obtenu pour $L_1 = L_0 - 4 = 1.5 |\vec{a}_0|$ et $L_2 = L_0 + 4 = 9.5 |\vec{a}_0|$ (Figure V-12).

La structure de la face Cu(1,1,11) alliée est donc composée de marches appariées avec une terrasse de largeur 1.5 suivie d'une terrasse de largeur 9.5 .

c) Mesure de la largeur des pics de diffractions

Comme cela a été exposé dans le chapitre II, nous savons qu'un pic en dehors de la position phase est sensible au désordre de bord de marche et est donc élargi. Nous avons mesuré l'évolution de cette largeur pour les pics principaux du spectre autour de chaque position phase. Le résultat est donné Figure V-13.

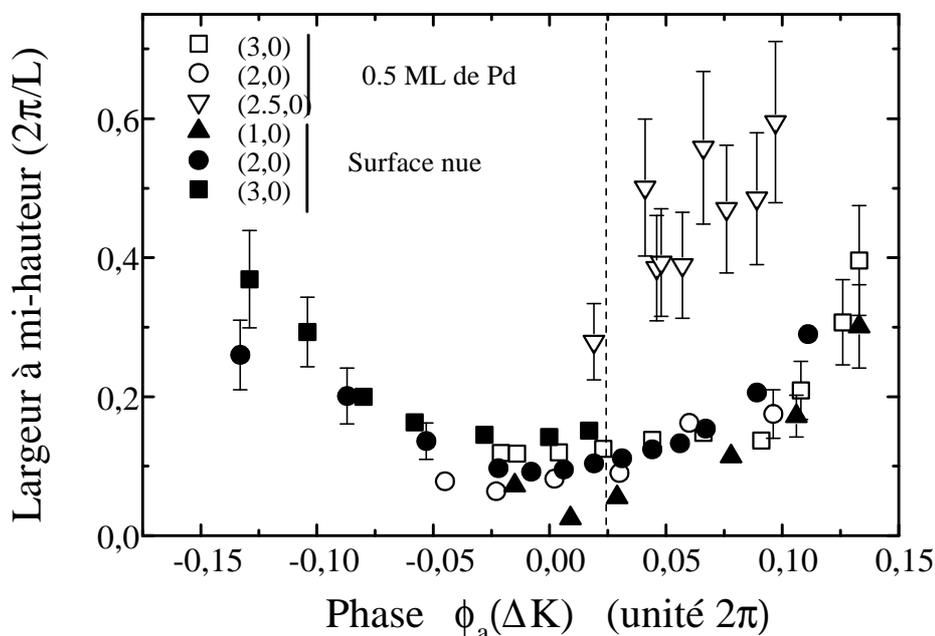


Figure V-13 Variation de la largeur à mi-hauteur (FWHM) en fonction de la phase (trait vertical = position phase déduite des variations d'intensité)

La mesure de la largeur à mi-hauteur (face nue) en position phase correspond à la résolution instrumentale du diffractomètre d'hélium ($\approx 0.6^\circ$) convoluée avec une mosaïcité ($\approx 0.3^\circ$) du cristal. En présence de l'alliage de surface (0.5ML de Pd), le pic d'ordre fractionnaire (2,5,0), caractéristique de doublement de périodicité, demeure large même en position phase. Ceci indique une faible longueur de corrélation de l'appariement des marches. On obtient à partir de la mesure de la largeur en position phase une longueur de corrélation de 3 à 4 L.

Cette étude de la largeur des pics de diffraction montre le faible degré d'ordre à longue distance des marches appariées.

4° Dépendance en température et en taux de couverture

Après dépôt de palladium à basse températures, nous avons étudié l'évolution de la surface au cours de recuits successifs pour 2 taux de couverture (0.5MC et 1 MC). La procédure expérimentale, identique dans les 2 cas, est la suivante :

- ◆ Dépôt à 130 K avec contrôle du flux de l'évaporateur,
- ◆ Recuit par paliers successifs de 15 mn à chaque température et enregistrement du spectre après 10 mn de mise à l'équilibre. ($\theta_i=42^\circ$, pic (2.5,0) en phase),
- ◆ Mesure du rapport $R = I_{\text{pic fractionnaire}} / \sum I_{\text{pics entiers adjacents}}$. Ce rapport vaut 0 pour des marches simples et est maximum pour des marches parfaitement appariées. Cette mesure permet de s'affranchir de l'atténuation thermique.

a) Taux de couverture $\theta_{\text{Pd}}=0.5 \text{ MC}$

C'est pour ce taux de couverture recuit à 340 K, que l'on a observé en diffraction d'électrons lents la reconstruction $c(2 \times 2)$ la mieux définie. La mesure du rapport R est donnée Figure V-14.

Après dépôt à 130 K, le pic fractionnaire apparaît à la température de 270 K. Le rapport R reste faible jusqu'à 320K. A 340 K, R évolue brusquement pour atteindre un maximum. Il est important de noter que cette augmentation est due à la fois à l'accroissement de l'aire du pic fractionnaire et à la chute simultanée de l'aire des pics (2,0) et (3,0). R décroît ensuite progressivement au dessus de 400 K. Les aires des pics (2,0) et (3,0) ont alors pratiquement retrouvé celles mesurées pour la surface nue Cu(1,1,11). A cette température de recuit, l'analyse des spectres Auger montre une dissolution du Pd dans le volume.

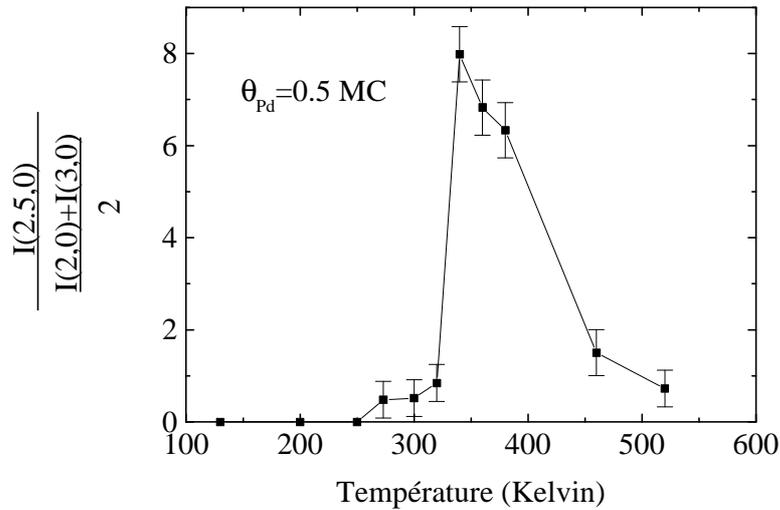


Figure V-14 Evolution de $R (= I \text{ pic fractionnaire} / S I \text{ pics entier adjacents})$ en fonction de la température après un dépôt de 0.5MC de Pd à 130 K.

Tout au long des recuits la largeur du pic (2.5,0) est demeurée constante. Nous avons vérifié que le rapport R à 340 K est indépendant de la température de dépôt initial.

b) Taux de couverture $\theta_{Pd}=1 MC$

En suivant la même procédure, des spectres de diffraction ont été enregistrés en fonction de la température de recuit après le dépôt de 1 MC de Pd à 130 K. La Figure V-15 représente l'évolution de R . Pour ce taux de couverture, le pic (2.5,0) apparaît à 270 K avec une très faible intensité. Puis le rapport R atteint un premier maximum entre 320K et 360K puis croît de nouveau au delà de 460K.

Il apparaît donc que pour un dépôt supérieur à 0.5 MC un recuit à une température plus élevée est nécessaire pour provoquer l'appariement des marches. Le rapport R atteint à 450K une valeur proche de la valeur maximale obtenue pour un dépôt de $\theta=5 MC$ recuit à 340 K. Il faut cependant noter que l'intensité absolue des pics est beaucoup plus faible que pour le dépôt de 0.5 MC, ce qui indique un fort désordre de surface.

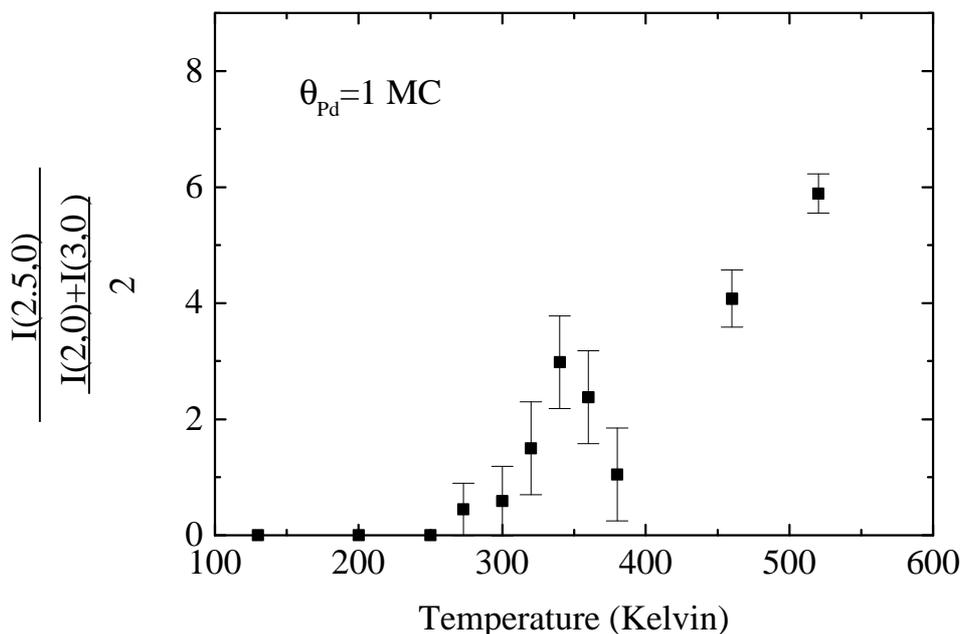


Figure V-15 Evolution de $R (= I \text{ pic fractionnaire} / S I \text{ pics entier adjacents})$ en fonction de la température pour un dépôt initial de 1MC de Pd à 130 K.

Nous avons également étudié les taux de couverture inférieurs à 0.5 MC. Pour un dépôt de 1/50 MC, il n'apparaît aucune trace évidente de l'existence du pic fractionnaire (2.5,0). Ce n'est qu'à 1/30 MC que l'on peut observer ce pic supplémentaire après recuit à 250K.

L'étude de ces différents taux de couverture montre que les conditions optimales pour obtenir l'appariement des marches sont pour un dépôt de 0.5 MC suivi d'un recuit à 340K.

En résumé, nos résultats montrent :

- ◆ Un appariement des marches en liaison avec la formation de l'alliage,
- ◆ L'appariement optimal est obtenu pour un dépôt de $\theta=0.5$ MC de Pd, à $T=340$ K
- ◆ La distribution des marches appariées présente un fort désordre (faible longueur de corrélation)

5° Etude cinétique.

a) Mesures

Les mesures précédentes ont montré que la formation de l'alliage et le changement de structure de la surface étaient thermiquement activés. Nous avons alors étudié la cinétique de l'appariement des marches. Pour ceci, nous avons mesuré l'intensité du pic (2.5,0) (position phase) en fonction du temps t et pour 5 températures de recuit T (300 K, 320 K, 330 K, 340 K, 350K). Chaque dépôt initial de 0.5 MC de Pd s'effectue à 130 K. On chauffe ensuite rapidement (30s) la surface à la température de recuit et on enregistre l'évolution de l'intensité du pic de diffraction. La Figure V-16 donne le résultat de ces mesures.

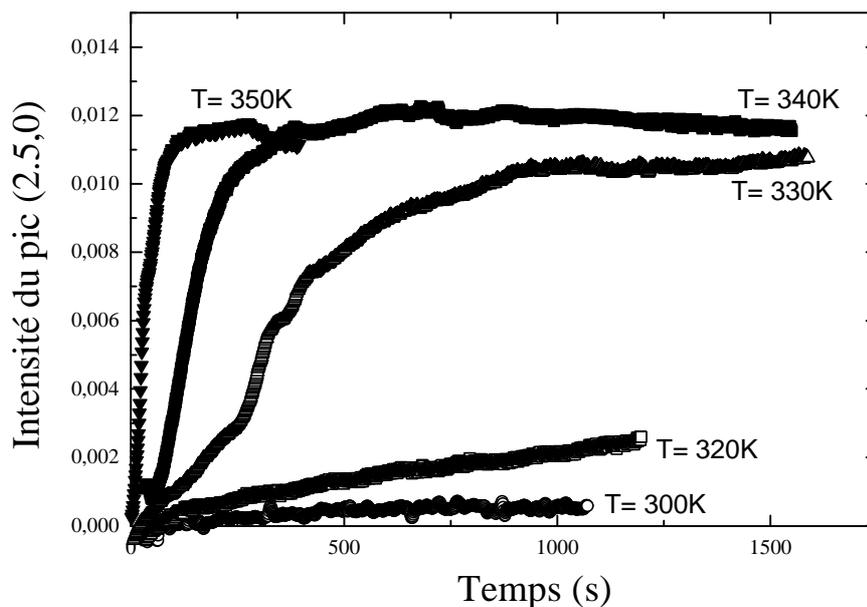


Figure V-16 Intensité du pic (2.5,0) ($q_i=46^\circ$ phase) en fonction du temps pour 5 températures de recuit.

Au cours de la mesure, le pic ne subit aucun élargissement dans les directions parallèles et perpendiculaires au plan d'incidence. On peut alors faire l'approximation selon laquelle l'intensité mesurée est proportionnelle à l'aire totale du pic et donc à l'aire de la surface où s'effectue l'appariement de marches.

Pour les températures 300K et 320K la cinétique est lente. Seuls les premiers temps de la croissance du pic ont été enregistrés. En appliquant un facteur d'échelle temporel $A(T)$ les courbes se superposent comme le montre la Figure V-17.

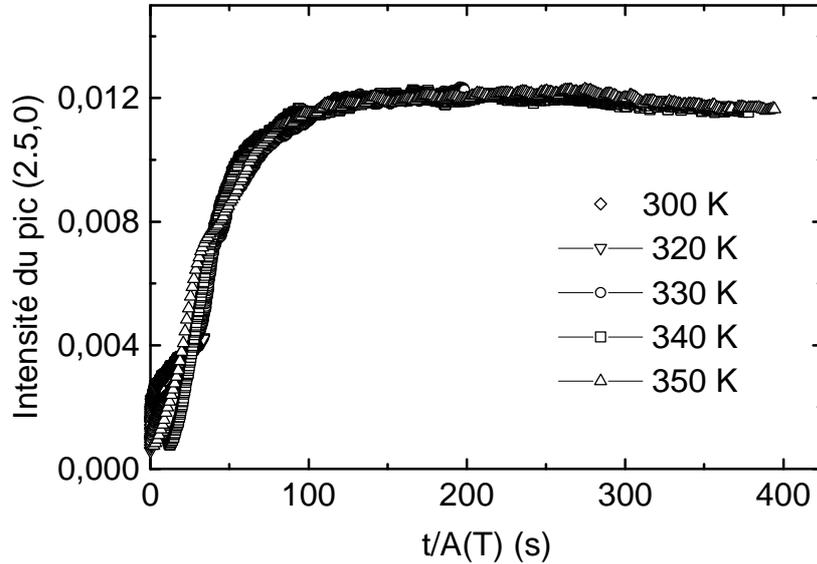


Figure V-17 La superposition des courbes d'évolution de l'intensité du pic (2.5,0) pour différentes températures montre la loi d'échelle. $A(T)$ est le facteur d'échelle temporel température dépendant.

Une représentation des courbes de la Figure V-16 avec une échelle des temps logarithmique montre que la forme générale des courbes est une sorte de S où l'on observe une évolution rapide de l'intensité après un délai $t_c(T)$ pour atteindre une même valeur asymptotique (non atteinte pour 300 et 320 K).

La forme de ces courbes est caractéristique de celle obtenue par Khare et al [21] dans leur étude de dynamique du doublement de marches. Par simulation Monte-Carlo, sur un ensemble de marches couplées, ces auteurs montrent qu'un appariement rapide se produit après un temps caractéristique $t_1(T)$ nécessaire pour qu'un premier contact se produise entre deux marches adjacentes qui fluctuent :

$$t_1(T) \cong L^2/D(T)$$

où L est la distance entre marches et $D(T)$ un coefficient de diffusion pour le déplacement des marches. Ils montrent que la distribution des temps de premier contact entre deux marches est donné par :

$$f(t) = \sqrt{\frac{t_1(T)}{pt}} \exp\left(-\frac{t_1(T)}{t}\right) \quad (\text{V-6})$$

Un paramètre d'ordre Ψ peut être défini par la différence moyenne de largeur des terrasses paires et impaires (0 pour des marches équidistantes, 1 pour des marches parfaitement appariées). En moyennant sur la distribution (V-6), ils obtiennent :

Pour les temps courts :

$$y(t)^2 = I_0 \int_0^t \sqrt{\frac{t_1(T)}{pt'}} \exp\left(-\frac{t_1(T)}{t'}\right) dt' \quad (\text{V-7})$$

pour les temps longs :

$$\Psi(t)^2 = I_0 \cdot \exp\left(-\frac{t_3(T)}{t}\right) \quad (\text{V-8})$$

soit pour t quelconque :

$$y(t)^2 = I_0 \text{Min}\left[\Gamma\left(-\frac{1}{2}, \frac{t_1(T)}{t}\right), \exp\left(-\frac{t_3(T)}{t}\right)\right] \quad (\text{V-9})$$

Dans ce calcul la dépendance en température est incluse dans les deux paramètres $t_1(T)$ et $t_3(T)$.

Ces deux paramètres nous ont servi pour l'ajustement des courbes expérimentales. I_0 est la valeur asymptotique de l'intensité du pic de diffraction (2.5, 0). Le résultat des ajustements de nos mesures en diffraction d'hélium par la formule (V-9) est reporté Figure V-18.

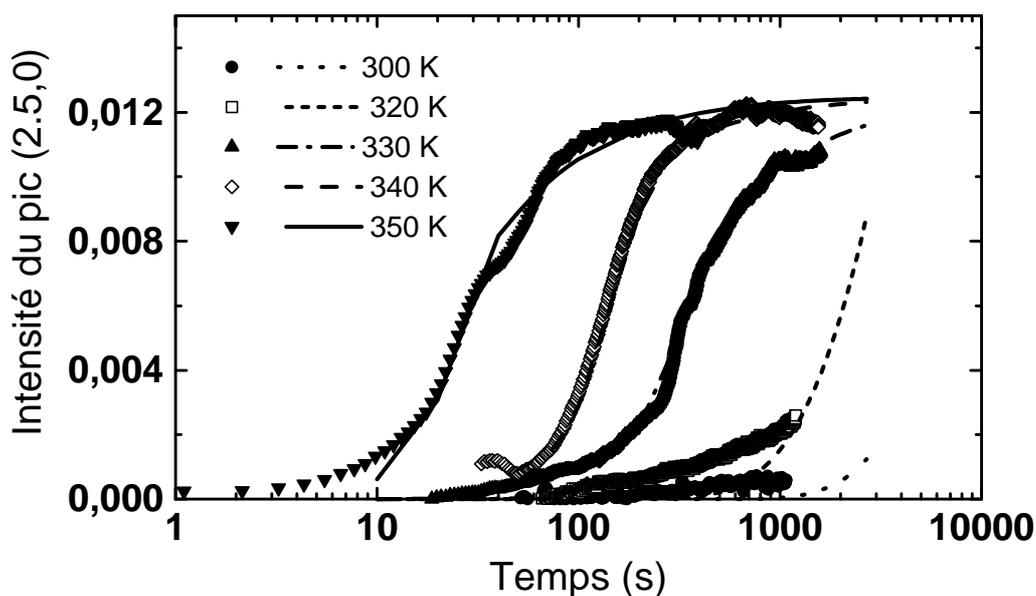


Figure V-18 Intensité du pic (2.5,0) pour différentes température de recuit après dépôt de 0.5MC de Pd à 130K et ajustement selon le modèle de Khare *et al.* [21] (voir texte).

Les courbes théoriques décrivent convenablement les courbes expérimentales excepté pour les temps courts ($t \ll t_1(T)$). Les valeurs de $t_1(T)$ varient comme $A(T)$ (facteur d'échelle temporel Figure V-17). Le pic (2.5,0) apparaît dans le spectre pour des temps plus courts que prévus par les résultats théoriques. Dans le modèle simple utilisé par Khare *et al.* les marches fluctuent sans interaction et donc de façon symétrique. Dans le système réel, des fluctuations asymétriques initiales des marches pourrait expliquer la différence avec la théorie.

L'accord qualitatif des courbes expérimentales avec ce modèle suggère une interprétation de nos observations comme étant liée à la cinétique de déplacement des marches.

b) Energie d'activation

Un diagramme d'Arrhénius du facteur d'échelle $A(T)$ (Figure V-19), donne une mesure de l'énergie d'activation du phénomène :

$$E = 1.0 \pm 0.10 \text{ eV}$$

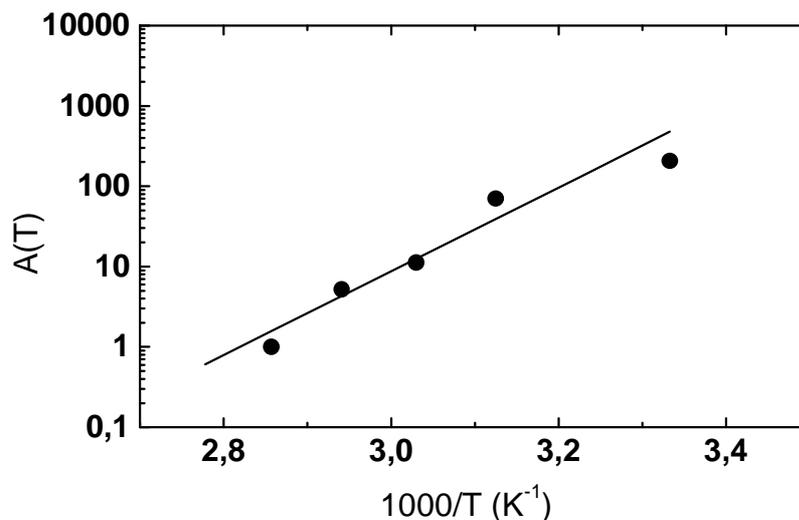


Figure V-19 Diagramme d'Arrhénius lié à l'émergence du pic (2.5,0).

La valeur faible de E est dans la gamme des processus de diffusion de surface. Elle est beaucoup plus faible que l'énergie d'activation pour la diffusion d'un atome en volume ($E=2.0 \pm 0.15$ eV pour l'échange Pd-Cu mesurée chapitre IV). Le mécanisme d'appariement des marches, lié à la formation de l'alliage, est cependant complexe. Il est donc difficile de comparer l'énergie d'activation mesurée avec des valeurs connues pour des mécanismes élémentaires de diffusion.

Suite à la discussion du paragraphe précédent, une première hypothèse serait d'associer E à un coefficient de diffusion effectif des marches. On peut également rapprocher l'énergie mesurée avec l'énergie nécessaire à l'appariement de marches observée après adsorption d'oxygène sur une surface vicinale par Comsa et al. (Pt(997) $E_{\text{pt}}=1.2\text{eV}$ [22] et Hoogers et al. (Rh(332) $E_{\text{rh}}=1.12$ eV [23]). Ces valeurs caractérisent l'autodiffusion d'un atome métallique durant le processus de "fabrication" des marches appariées. En normalisant ces mesures par l'énergie de cohésion du substrat considéré, on montre que ces énergies sont comparables :

$$\frac{E}{E_c^{Cu}} = 0.28$$

$$\frac{E}{E_c^{Pt}} = 0.23$$

$$\frac{E}{E_c^{Rh}} = 0.22$$

Dans une seconde hypothèse, où l'énergie mesurée serait liée à la formation initiale de l'alliage. Pope et al [5] indiquent qu'après une adsorption de Pd à 100K suivie de recuits successifs entre 248K et 276K, le mécanisme d'échange se fait par le remplacement en surface des atomes de cuivre par des atomes de palladium. Pour ce mécanisme, ils trouvent une énergie d'activation de 0.88 eV.

Il paraît donc difficile de donner une interprétation définitive à l'énergie d'activation mesurée.

III - Conclusion

L'adsorption de Pd à température ambiante provoque la formation d'un alliage ordonné $c(2 \times 2)$. Les expériences de diffraction d'atomes neutres d'hélium sur la face Cu(1,1,11) montre un effet d'appariement des marches après formation de cet alliage de surface. L'appariement est observable dès les très faibles taux de couverture. L'appariement optimal est obtenu pour un dépôt de $\theta=0.5$ MC de Pd, à $T=340$ K. Le changement de structure morphologique est lié à la formation de l'alliage. L'énergie d'activation associée au processus a été mesurée (1 eV).

Cette étude montre que l'on peut obtenir, par formation d'un alliage en surface, des marches appariées similaires à celles observées sur l'alliage massif $Cu_{83}Pd_{17}$ (1,1,11) (voir chapitre III). Il est important de noter que la distribution des marches observée, pour l'alliage de surface, est moins ordonnée et peu stable en température.

Dans le cas de l'alliage massif les domaines de marches appariées coïncident avec les domaines ordonnés chimiquement (chapitre IV). Ceci suggère que dans le cas d'un alliage de surface, le faible degré d'ordre des marches appariées peut être dû à l'absence d'ordre chimique à longue distance.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] D.D. Chambliss and S. Chiang Surf. Sci. Lett. 264, L187 (1992).
- [2] Y.G. Shen, J. Yao, D.J. O'Connor, R.J. Mc Donald, K. Wandelt, Sol. State Com. 96, 557 (1995).
- [3] G.W. Graham, Surf. Sci. 171, L432 (1986).
- [4] S.C. Wu, S.H. Lu, Z.Q. Wang, C.K.C. Lok, J. Quinn, Y.S. Li, D. Tian and F. Jona and P.M. Marcus Phys. Rev B 38, 5363 (1988).
- [5] T.D. Pope, K. Griffiths V.P. Zhdanov and P.R. Norton Phys. Rev. B 50, 18553 (1994).
- [6] T.D. Pope, K. Griffith and P.R. Norton Surf. Sci. 306, 308 (1992).
- [7] G.W. Anderson, P.J. Schmitz and P.A. Thiel Phys Rev B 41, 3353 (1990).
- [8] T.D. Pope M. Vos, H.T. Tang, K. Griffiths, I.V. Mitchell, P.R. Norton, W. Liu, Y.S. Li, K.A.R. Mitchell, Z.J. Tian and J.E. Black Surface Science 337, 79 (1995).
- [9] G.W. Anderson, T.D. Pope, K.O. Jensen, K. Griffiths, P.R. Norton and P.J. Schultz Phys. Rev. B 48, 15283 (1993).
- [10] M.A. Newton, S.M. Francis, Y. Li, D. Law and M. Bowker Surf. Sci. 259, 45 (1991).
- [11] R.H. Bergmans, M. Van de grift, A.W. Denier Van der Gon and H.H. Brongersma Surf. Sci. 345, 303 (1996).
- [12] P.W. Murray, I. Stensgaard, E. Laegsgaard and F. Besenbacher Phys. Rev B Rapid Com. 52, R14404 (1995).
- [13]
- [14] T.D. Pope, G.W. Anderson, K. Griffith and P.R. Norton and G.W. Graham Phys. Rev B 44, 11518 (1991).
- [15] B. Poelsema and G. Comsa in Scattering of Thermal Energy Atoms from disordered Surfaces, edited by G. Höler, Springer Tracts in Modern Physics vol 115 Springer Verlag-Berlin (1989).
- [16] L. Masson, L. Barbier, J. Cousty and B. Salanon Surface Science 338, 60 (1995).
- [17] S. Goapper, L. Barbier and B. Salanon Surface Science 364, 99 (1996).
- [18] C. Nagl, E. Platzgummer, M. Schmid and P. Varga Phys. Rev. Lett. 75, 16, 2976 (1995).
- [19] F. Fabre, B. Salanon and J. Lapujoulade Solid State Communication 64, 1125 (1987).

[20] L. Masson Thèse Université Paris-Sud Orsay (1994).

[21] S.V Khare, T.L Einstein, N.C. Bartelt Surface Sciences 336, 353 (1995).

[22] G. Comsa, G. Mechttersheimer and B. Poelsema Surf. Sci. 119(1982)159, 119, 172 (1982).

[23] G. Hoogers and D.A. King Surf. Sci. 286, 306 (1993).

Conclusion :

L'objet de cette thèse a été de caractériser, pour la première fois, une surface vicinale d'alliage tant du point de vue de la structure des marches qu'au niveau de l'ordre chimique en surface et en volume.

La description de la morphologie de la surface à basse température est un premier résultat : par une observation directe en STM et par diffraction d'hélium, nous avons montré qu'à température ambiante la face vicinale a une structure en marches appariées. Une analyse statistique des images STM nous a permis de caractériser le désordre thermique par la mesure des fonctions de corrélation de bord de marche. L'ajustement de ces fonctions, par un modèle énergétique simple, donne une mesure de l'énergie de formation de cran pour la marche supérieure et inférieure de 600 K et 870 K, ainsi qu'une mesure du potentiel d'interaction entre marches.

L'étude en température par diffraction d'hélium montre que pour $T > T_c$, la morphologie de la surface transite de façon continue vers une structure de marches simples. Une étude de cette transition morphologique dans la zone critique nécessite d'avoir des informations sur l'ordre chimique en surface et dans le volume sous-jacent. La diffraction de rayons X à l'ESRF apporte l'information nécessaire. Cette technique nous a permis d'observer l'apparition du désordre chimique à la surface et l'évolution simultanée du changement de structure des marches. Nous avons pu ainsi faire le lien entre la modification morphologique observée et la transition d'ordre chimique en surface. On observe que l'asymétrie des terrasses adjacentes est proportionnelle à la composante du paramètre d'ordre dans le plan de surface.

Pour des temps courts de mise en ordre, le STM montre une structure en domaines, des marches appariées. On identifie les frontières entre domaines par le

dédoublé local des paires de marches. Nous avons montré que ce phénomène traduit l'émergence à la surface de parois d'antiphase entre les différents variants $L1_2$ possibles. Cette structure en domaine, caractéristique de l'ordre chimique dans les premiers plans de surface, nous a permis, par STM et diffraction d'hélium, de suivre la cinétique de mise en ordre en présence d'une surface. La taille caractéristique des domaines évolue avec le temps de recuit en $t^{1/2}$. Ce comportement en loi de puissance est similaire aux observations faites pour la mise en ordre en volume d'alliage A_3B . Ce comportement a été expliqué par Allen-Cahn qui montrent que la mise en ordre dans une transition à paramètre d'ordre non conservé présente un exposant universel $1/2$. Nous avons observé la mise en ordre en surface pour différentes températures. Ceci nous a permis de mesurer une énergie d'activation de 2.25 ± 0.15 eV. L'étude en rayons X, sur le même cristal, nous donne une énergie d'activation pour la mise en ordre en volume comparable de 2 ± 0.15 eV et indique (mesure à une seule température) que la taille caractéristique des domaines est proche de celle mesurée en surface.

Dans une seconde étude nous avons caractérisé l'influence du dépôt de palladium sur une surface vicinale de cuivre. L'adsorption de Pd à température ambiante provoque la formation d'un alliage ordonné $c(2 \times 2)$. Nous avons montré par diffraction d'hélium que cet alliage de surface provoque un appariement des marches. La structure la mieux ordonnée est obtenue après un dépôt de 0.5 MC de Pd à 340 K. L'énergie d'activation associée au processus de changement de structure des marches a été mesurée (1 eV). Nous avons ainsi montré que l'on peut obtenir par formation d'un alliage de surface des marches appariées similaires à celles observées sur l'alliage massif Cu_3Pd . Cependant, cette modification de la distribution des marches présente un faible degré d'ordre qui peut être dû à l'absence d'ordre chimique à longue distance.

Ce travail a couplé différentes techniques d'observations dans l'espace direct (STM) et dans l'espace réciproque (diffraction d'hélium et de rayons X). Ceci nous a permis d'explorer de façon très large le système étudié. Le recoupement des résultats, obtenus par chacune des techniques, nous a conforté dans l'interprétation des processus mis en évidence.

D'un point de vue fondamental, le lien entre morphologie et ordre chimique de surface mis ici en évidence demande des efforts supplémentaires pour être totalement

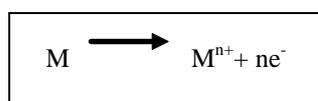
compris. L'ordre de grandeur des énergies de crans et d'interaction entre marches mesurées restent à interpréter. La comparaison détaillée entre le comportement d'une face dense (Cu_3Au) et d'une face vicinale (Cu_3Pd) apporte d'autres questions : Peut-on observer une structure en domaine (domaines chimiques et/ou marches atomiques) sur une face dense ? Quels types de parois d'antiphase peuvent émerger en surface ? Quel est le rôle des marches résiduelles ? Le caractère particulier des parois d'antiphase dans Cu_3Au (majoritairement conservatives), ne permet pas de se faire une idée définitive sur ces questions. Une étude de la face $\text{Cu}_{83}\text{Pd}_{17}(001)$ permettrait de mieux cerner ces problèmes et ainsi de mieux comprendre le rôle de la vicinalité dans le phénomène que nous avons observé. La comparaison entre des faces vicinales d'alliages présentant une transition de phase du 1^{er} ou du 2nd ordre (Fe_3Al) serait aussi intéressante, vu leurs différences de comportement critique au voisinage des interfaces.

L'ensemble de nos études de la face vicinale $\text{Cu}_{83}\text{Pd}_{17}(1,1,11)$ montre que l'on peut piloter la structure d'une surface à partir de l'ordre chimique en volume. Cette possibilité de contrôle de la structure de surface des alliages à l'échelle atomique ouvre la voie à des nouveaux processus pour nanostructurer une surface. La comparaison entre l'étude du composé en volume et de l'alliage de surface obtenu par dépôt, montre que la surface d'un alliage massif présente une surstructure particulièrement robuste (puisque liée à une propriété de volume). Les possibilités de jouer sur le couple (A-B) mis en jeu dans l'alliage, la concentration relative des éléments et/ou la température ainsi que la richesse des structures des alliages massifs, ouvrent un grand nombre de voies, qui restent à explorer, pour produire de nouvelles structures de surface. Citons plus particulièrement les structures à longues périodes qui pourraient permettre de structurer une face dense.

Annexe A : Polissage Electrolytique [1]

La préparation d'une surface se fait en plusieurs étapes. Après orientation d'un barreau monocristallin, on découpe les échantillons par électroérosion. Les échantillons sont ensuite polis mécaniquement à l'aide d'abrasifs (papier émeri puis particules diamants..) de gradation de plus en plus fines (15 μ , 6 μ , 3 μ et 1 μ). Ce polissage laisse une surface écrouie. Un polissage électrolytique est alors nécessaire pour éliminer cette couche mal cristallisée. Si pour le cuivre, la procédure est bien connue, pour l'alliage Cu₃Pd, il a fallu définir les conditions précises de ce polissage permettant d'obtenir un bon état de surface.

Le polissage électrolytique se fait par dissolution anodique du métal dans un électrolyte approprié. Il se produit une oxydation du métal selon la réaction :



Au cours de l'électrolyse, les densités de courant sont plus élevées sur les aspérités de l'électrode (échantillon) que sur ses parties en retrait. Ainsi les rugosités de la surface seront plus vite dissoutes que les parties planes. Le résultat obtenu peut être apprécié soit au microscope, soit en mesurant le pourcentage de lumière réfléchi par rapport à un miroir parfait, le principe de cette méthode étant évident.



Le processus de dissolution en surface est en relation avec le phénomène de surtension (positive pour l'anode) et de passivité. Ceci explique pourquoi le phénomène de polissage électrolytique n'est appréciable qu'à partir d'une certaine tension.

La diffusion gouverne l'ensemble des phénomènes :

- ◆ diffusion du métal à partir de l'anode
- ◆ diffusion de l'électrolyte vers l'anode

On observe la formation d'une couche visqueuse d'épaisseur constante à la surface de l'anode. Son épaisseur est inférieure aux irrégularités de la surface à polir. Seules les aspérités émergeant au travers de cette couche sont érodées. Cette couche donne donc la qualité topographique du polissage. De plus la couche visqueuse semble accentuer l'effet de pointe par création d'un fort champ électrique.

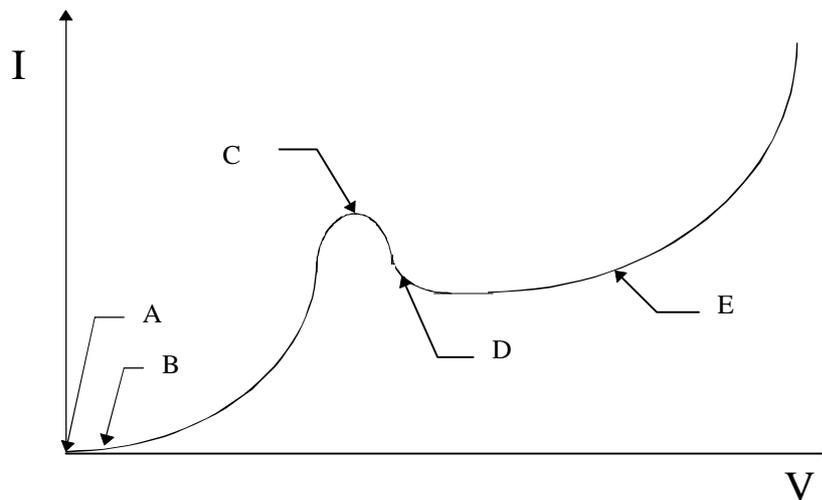


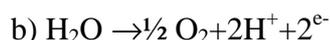
Figure A 1 : Mesure en cours de polissage électrolytique de la variation du courant d'électrolyse en fonction de la tension aux bornes de la cellule.

Pour déterminer les caractéristiques en courant et en tension, on mesure la courbe $I=F(V)$. Une courbe typique est donnée Figure A 1. Elle peut être décomposée en 5 parties :

- ◆ de A à B : la tension de réaction n'est pas encore atteinte. Le courant traversant la cellule est pratiquement nul.
- ◆ de B à C : le courant croît. L'anode se corrode. On dit qu'il y a dissolution anodique.
- ◆ de C à D : Le courant I diminue pour une tension V qui augmente. L'anode se recouvre d'un film correspondant selon certains auteurs, à une couche d'anions adsorbés constituant une couche résistante : la couche visqueuse.
- ◆ de D à E : Le courant devient pratiquement constant alors que la tension augmente. On est dans la zone de polissage où l'anode échange ses ions avec la solution. On est en présence d'un changement de porteurs du courant ($e^- \Rightarrow$ ions). De nombreux auteurs pensent que la

résistance de l'électrolyte augmente avec l'adsorption de plus en plus forte sur la surface de l'électrode, d'où la constance approchée du courant. C'est pour ces conditions que le polissage se fait. On utilise la fin du palier de courant pour avoir la meilleur efficacité.

- ♦ Au delà du point E : On atteint le mur de potentiel du solvant, et il se produit deux réactions d'oxydation :



On déstabilise alors la solution. La réaction b) devient de plus en plus prépondérante à mesure que V augmente.

Pour nos échantillons, la solution utilisée est composée de 80 % d'acide acétique et de 20 % d'acide nitrique. La tension continue appliquée est d'environ 7 V; le courant d'électrolyse est typiquement de 400 mA pour un échantillon de 1cm^2 . La contre électrode est en cuivre. La Figure A 2 donne un schéma du dispositif.

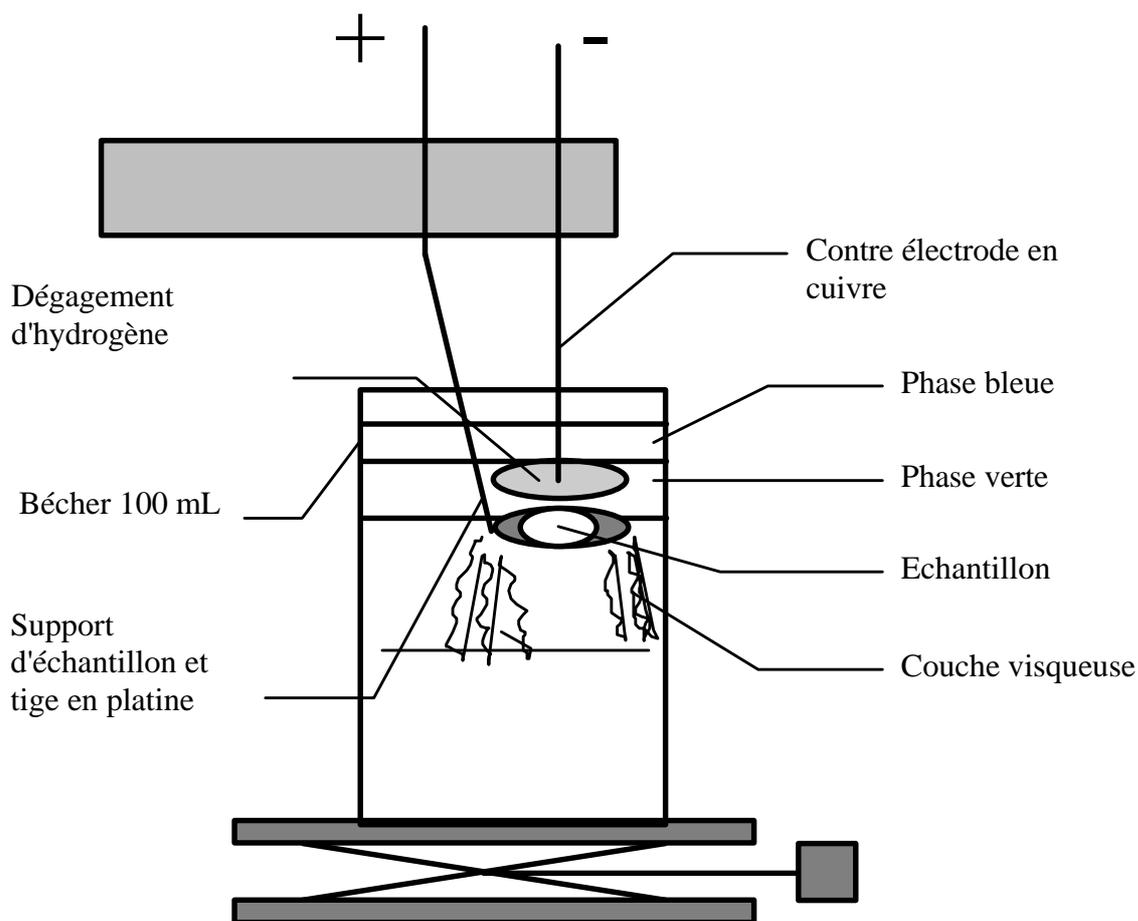


Figure A 2 : Schéma du dispositif de polissage électrolytique.

Les expériences de diffraction d'hélium très sensible à la structure de surface permettent d'apprécier la qualité du résultat obtenu : un spectre de diffraction stable et reproductible est obtenu après seulement quelques cycles de bombardement argon-recuit sous ultra-vide.

[1] P. Josso - "les bonnes recettes de tonton pierre". ONERA (1970).

Annexe B :

Les facteurs de corrections pour la mesure des intensités en diffraction de rayons X

Les intensités mesurées en diffraction de rayons X doivent être corrigées de différents facteurs [1]:

Correction de Lorentz (Lo)

Pour mesurer l'intensité diffractée à la position (h, k, ℓ) dans l'espace réciproque, différents types de balayage peuvent être réalisés. Le plus fréquent est un balayage transverse : il est réalisé en faisant tourner le cristal autour d'un axe normal à sa surface (θ -scan). Cependant, il existe d'autres balayages qui permettent de traverser ce point suivant des directions particulières telles que h ou k.

La correction de Lorentz permet de prendre en compte la façon dont le point (h, k, ℓ) traverse la sphère d'Ewald pour chacun de ces balayages. Le tableau ci-dessous donne l'expression de cette correction pour les différents types de balayages.

$$Lo(\alpha, \delta, \gamma)$$

balayage transverse (θ -scan)	h-scan	k-scan
$\frac{2p}{l} \cos a \sin d \cos g$	$\frac{2p}{a_1} \sin(j - (d - q)) \cos g$	$\frac{2p}{l} \cos(j - (d - q)) \cos(g)$

correction de polarisation

En électromagnétisme, le champ électrique du rayonnement est toujours perpendiculaire à la direction de propagation. De ce fait en diffraction, la composante du vecteur polarisation, parallèle au vecteur d'onde diffusé k_f est annulée. On définit donc le facteur de polarisation par :

$$P = 1 - \frac{(k_f \cdot E_0)^2}{|k_f|^2 |E_0|^2}$$

Le rayonnement synchrotron est polarisé horizontalement et la surface de l'échantillon est verticale. On a alors en diffraction dans le plan de surface, pour α et γ proches de zéro :

$$k_f \cdot E_0 = 0$$

$$\text{d'où } P=1$$

Dés que l'on sort du plan de surface ($\ell > 0$, $\gamma > 0$), le facteur de polarisation n'est plus constant.

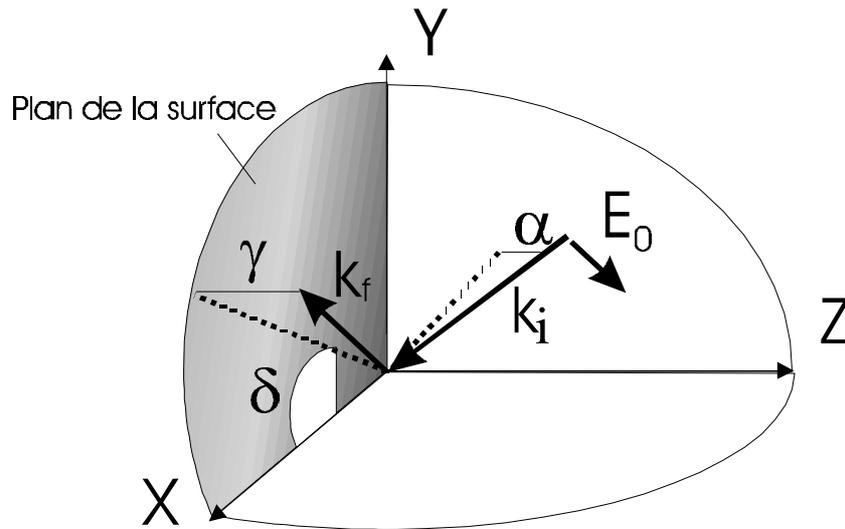


Figure B 1 Géométrie d'une expérience de diffraction hors du plan de la surface

Les vecteurs k_f et E_0 ont les coordonnées suivantes dans le repère (x, y, z) du laboratoire :

$$\frac{k_f}{|k_f|} = (\cos g \cos d; \sin g \sin d; \sin g) \quad \frac{E_0}{|E_0|} = (\sin a; 0; \cos a)$$

on a alors

$$P(\mathbf{a}, \mathbf{d}, \mathbf{g}) = 1 - (\sin a \cos g \cos d + \sin g \cos a)^2$$

Correction d'aire diffractante

Afin d'optimiser le rapport signal sur bruit de l'intensité diffracté, le faisceau incident détecté est limité par des fentes placées avant l'échantillon ($e_{//}$ et e_{\perp}) et le faisceau détecté est défini par l'ouverture des fentes du détecteur ($s_{//}$ et s_{\perp}). Le jeu de fentes définit une surface effective de l'échantillon, participant à la diffraction.

L'intersection avec le plan de la surface détecté des volumes définis par les fentes donne la surface de l'échantillon contribuant au signal détecté (voir Figure B 2).

Les expériences étant faites en incidence rasante (α petit), l'une des dimension du rectangle (e'_{\perp}) correspondant aux fentes d'entrée perpendiculaires est grande. Par contre, la dimension projetée (s'_{\perp}) du rectangle de sortie dépend de l'angle d'émergence γ et donc de la cote ℓ .

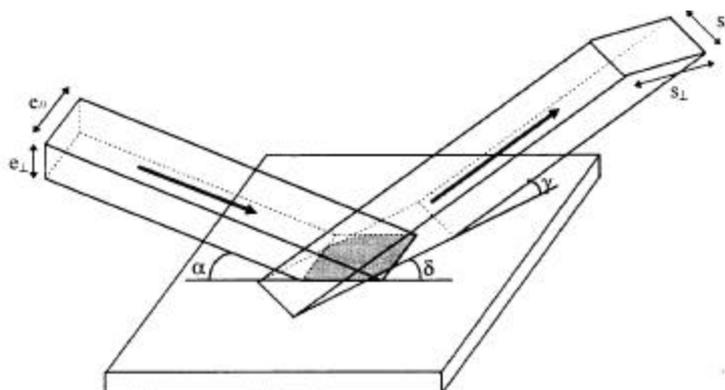


Figure B 2 La surface diffractante définie par les fentes avant échantillon et avant le détecteur.

Différentes formules de correction existent suivant la géométrie de la surface et les largeurs des fentes. Dans notre cas (surface de l'échantillon supérieure à l'aire définie par les fentes), la formule de correction s'écrit :

$$\text{Aire}(\mathbf{d}) = \frac{e_{//} \cdot s_{//}}{\sin(\mathbf{d})}$$

Acceptance du détecteur :

La largeur des fentes $s_{//}$ du détecteur définit l'acceptance en q_{\perp} de celui ci qui dépend de ℓ . Ce facteur de correction s'écrit :

$$W(\mathbf{g}) = \frac{D}{s_{//} \cdot \cos(\mathbf{g})}$$

où D est la distance échantillon-détecteur.

Conduite de l'expérience - Analyse des données

Toutes les corrections s'appliquent de façon très classique aux intensités mesurés afin d'obtenir des valeurs expérimentales normalisées.

L'intensité corrigée se déduit de l'intensité mesuré dans le détecteur par :

$$I_{\text{corrigée}} = \frac{I_{\text{exp}}}{L_0(\mathbf{a}, \mathbf{d}, \mathbf{g}) \cdot P(\mathbf{a}, \mathbf{d}, \mathbf{g}) \cdot \text{Aire}(\mathbf{d}) \cdot W(\mathbf{g})}$$

En pratique, nous avons conservé une valeur fixe des fentes d'entrée et de sortie pour la mesure des différentes tiges de troncature. Les intensités mesurées ont été corrigées de ces différents facteurs. On observe que cette correction présente une très faible dépendance en ℓ ($0 < \ell < 1$) qui change peu la forme des tiges.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] E. Vlieg J. Appl. Cryst. 30, 532 (1997).