

UNIVERSITE PARIS-SUD

ECOLE DOCTORALE 288:  
ONDES ET MATIERE

Laboratoire: Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay (ISMO)

**THESE DE DOCTORAT**

PHYSIQUE

par

**Maxime DEBIOSSAC**

Diffraction d'atomes rapides sur surfaces: des résonances  
de piégeage à la dynamique de croissance par épitaxie

**Date de soutenance:** 13/11/2014

**Composition du jury:**

**Directeur de thèse:**

Philippe RONCIN, DR CNRS (ISMO)

**Président du jury:**

Brigitte PANSU, Professeur (LPS)

**Rapporteurs:**

Isabelle BERBEZIER, DR CNRS (IM2NP)

Jacques VIGUE, DR CNRS (LCAR)

**Examineurs:**

Yves GARREAU, DR CNRS (LMPQ)

**Invités:**

Paola ATKINSON, CR CNRS (INSP)

Hocine KHEMLICHE, CR CNRS (ISMO)

## Remerciements

Les travaux de ma thèse se sont déroulés sous la responsabilité de Philippe Roncin, à l'Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay. Je veux lui exprimer mon admiration pour sa curiosité d'esprit et les nombreuses idées pétillantes qui m'ont permis d'avancer et d'explorer différentes facettes du travail de thèse. Je tiens aussi à remercier Hocine Khemliche et Anouchah Momeni pour leur gentillesse et leur soutien en particulier pour m'avoir expliqué le fonctionnement de l'expérience avec tous les petits réglages qui vont avec. Je remercie également Paola Atkinson avec qui nous avons collaboré à Jussieu, et qui m'a fait découvrir le monde de la MBE. Je la remercie aussi pour son efficacité, sa rigueur dans le travail, pour son aide à chercher des post docs et enfin son adorable humour britannique.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Andrei Borisov et Asier Zugarramurdi pour leurs discussions passionnées ainsi que leur qualité à expliquer des concepts difficiles avec des idées simples et claires. Ces interactions expérience-théorie au sein du laboratoire ont été pour moi très enrichissantes et stimulantes.

Un grand merci à Petru qui a su répondre à mes nombreuses questions de jeune padawan. Son humour, sa gentillesse et sa simplicité sont des qualités qui m'ont aidé dans les moments les plus intenses de la thèse. Je n'oublierai pas la fameuse nuit qu'on a passé ensemble au labo à chercher les petits pics de résonances!

Je veux aussi remercier Leonardo et sa famille, Oscar Grizzi et Esteban Sanchez qui m'ont accueilli pendant 1 mois au centre atomique de San Carlos de Bariloche en Argentine pour faire des expériences (et des randonnées!). Je garde de ce voyage de très bons souvenirs tant sur le plan scientifique que sur le plan humain.

Je remercie M. Jacques Vigué et Mme Isabelle Berbezier pour avoir accepté d'être rapporteurs de cette thèse.

Je remercie également les membres des laboratoires, chercheurs, ingénieurs, techniciens pour leur soutien et leur bonne humeur surtout lors des pauses cafés après déjeuner. Merci aux étudiants en thèse avec qui j'ai partagé la salle des doctorants: Erika, Yang, Sha, Daniela et surtout à Justine pour ses gâteaux et son soutien pendant la rédaction du manuscrit. Merci aussi à Lenka et Violaine pour leur écoute et conseils durant la fin de ma thèse.

Merci à Nicolas pour son aide sur blender, à Adrien pour les simulations et à Louis, Mickael, Maxime, Jérémy et Jean-Baptiste pour leur indéfectible amitié. Enfin je veux remercier ma soeur et mes parents qui ont été d'un soutien inestimable pendant les moments les plus difficiles de la thèse.

Maxime

## Abstract

Ce travail est consacré à l'étude de la diffraction d'atomes rapides (d'énergie cinétique de l'ordre du keV) en incidence rasante (angles d'incidence  $\sim 1^\circ$ ) le long ou proche d'une direction principale d'une surface cristalline. Cette géométrie en incidence rasante permet de (i) récolter, en quelques secondes, la totalité du cliché de diffraction sur un détecteur sensible en position; (ii) préserver la cohérence de l'onde de matière en réduisant les sources de décohérence comme l'excitation électronique et l'agitation thermique. La grande sensibilité des atomes à la forme de la densité électronique de surface (partie répulsive) et au puits attractif de Van der Waals révèle les résonances de Fano et démontre que l'atome voyage, piégé au-dessus de la surface, de façon cohérente, sur une distance de  $0.2\mu\text{m}$ . Il est également montré que la diffraction d'atomes rapides est une technique robuste pour suivre la dynamique de croissance de semi-conducteurs (GaAs) par épitaxie (reconstructions, transitions de phase). Enfin, l'observation de la diffraction sur une feuille de graphène déposé sur 6H-SiC(0001) suggère l'utilisation des atomes rapides comme outil de diagnostic pour le suivi et la caractérisation en temps réel de la croissance du graphène dont les propriétés exceptionnelles dépendent beaucoup des défauts de surface.

Mots clés: diffraction atomique, incidence rasante, croissance par épitaxie, reconstructions, graphène.

This work was devoted to the study of fast atom diffraction (energies in the keV range) at grazing incidence angles ( $\sim 1^\circ$ ) along or close to a low indexed direction of crystalline surfaces. This specific scattering geometry bears two advantages: (i) the diffraction pattern as a whole is collected within seconds on a position sensitive detector; (ii) the low energy associated to the motion normal to the surface quenches decoherence due to electronic excitations and strongly reduces decoherence due to thermal vibrations. The high sensitivity of probe atoms to the surface electron density (repulsive part) and to the Van der Waals attractive well reveals Fano resonances where the trapped atoms preserve their coherence over distances as long as  $0.2\mu\text{m}$ . As a complement to these fundamental studies, fast atom diffraction has been proved to be a robust mean to probe the dynamics of epitaxial growth of semiconductors (GaAs). Finally, work performed on monolayer graphene grown on 6H-SiC(0001) suggest the possibility to use fast atoms to monitor graphene growth in real time, a key process to measure the level of alteration of the intrinsic graphene electronic structure.

Key words: atomic diffraction, grazing incidence, epitaxial growth, reconstructions, graphene.

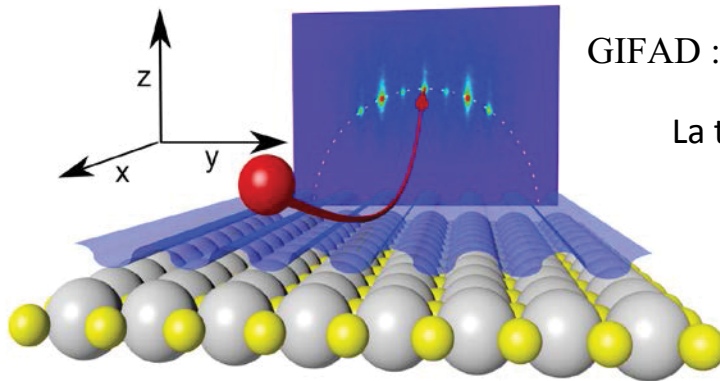


# Contents

<b>Remerciements</b>	<b>ii</b>
<b>Abstract</b>	<b>iii</b>
	<b>1</b>
<b>1 Introduction</b>	<b>1</b>
<b>2 Fondements théoriques de la diffraction d'atomes en incidence rasante</b>	<b>3</b>
2.1 Potentiel d'interaction	3
2.1.1 Potentiel de Lennard-Jones et Devonshire (1936)	4
2.1.2 Potentiels binaires	5
2.1.3 Potentiels DFT	7
2.1.4 Effet de canalisation	8
2.1.5 Géométrie d'interaction en incidence rasante	10
2.2 Modèles théoriques de diffusion élastique	13
2.2.1 Diffraction atomique sur un potentiel sinusoïdal	14
2.2.2 Diffusion classique sur un potentiel sinusoïdal exponentiellement répulsif	16
2.2.3 Approche optique géométrique	22
2.2.4 Modèles semi-classiques	23
2.2.5 Arc-en-ciel et Arc-en-ciel surnuméraire	29
2.2.6 Diffraction quantique	32
2.2.7 Validité de l'approximation 2D	35
2.2.8 Processus de décohérence	37
<b>3 Dispositifs expérimentaux</b>	<b>43</b>
3.1 ISMO	43
3.1.1 Source d'atomes d'énergie du keV	43
3.1.2 Bras manipulateur	47
3.1.3 Détecteur	47
3.2 INSP	48
3.3 Analyse d'un cliché de diffraction	50

<b>4 Piégeage d'atomes classiques dans un puits quantique</b>	<b>52</b>
4.1 Partie attractive du potentiel atome-surface	52
4.2 Etats liés et résonances de Fano	56
4.3 Structure de bande	63
<b>5 Etude de la diffraction d'hélium sur GaAs(100)</b>	<b>66</b>
5.1 En statique	67
5.1.1 Phase $\beta_2(2\times 4)$ de GaAs(100)	67
5.1.2 Phase $c(4\times 4)\alpha$ de GaAs(100)	74
5.2 Dynamique de surface	77
5.2.1 Croissance	77
5.2.2 Transitions de phase	80
<b>6 Diffraction d'hélium sur le graphène</b>	<b>83</b>
6.1 Mode de préparation	84
6.2 Structure carbone en nid d'abeille	85
6.3 Structure moiré	88
<b>7 Conclusion</b>	<b>90</b>

## Petit Plan en images

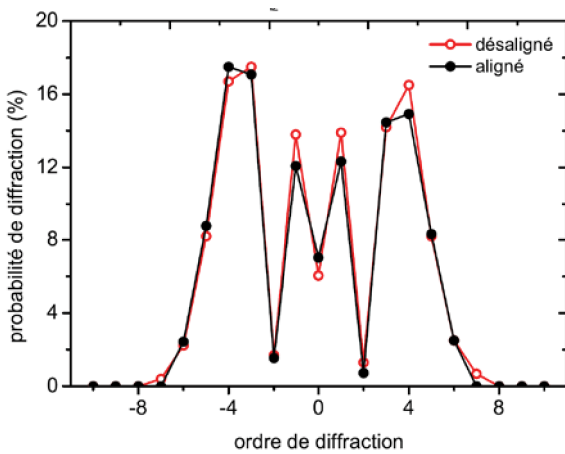


GIFAD : De la diffraction d'hélium en 2D

La tôle ondulée : du 2D au 1D

(fig. 2.1 p. 8)

## GIFAD à l'ISMO



Désalignement du cristal. Guidage des atomes et renversement du temps (fig. 2.14 p. 26)

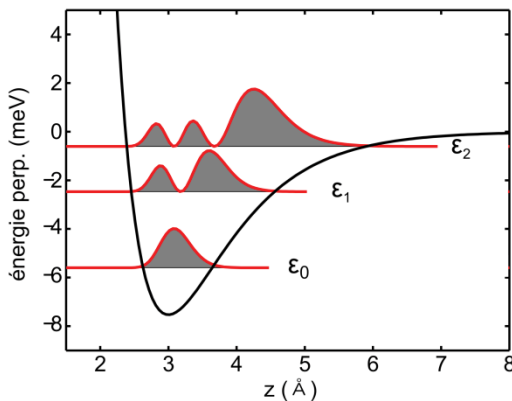
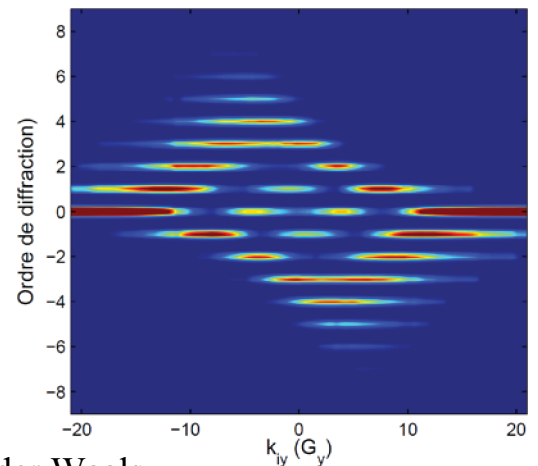
A. Zugarramurdi, M. Debiossac, P. Lunca-Popa, L. Alarcón, A. Momeni, H. Khemliche, P. Roncin, and A. Borisov, Phys. Rev. A, vol. **88**, p. 012904, 2013  
Surface-grating deflection of fast atom beams

Au-delà de la tôle ondulée (à la suite de Henkel *et al*)

Une nouvelle formule analytique (fig. 2.18 p. 29)

M. Debiossac and P. Roncin, Phys. Rev. A, vol. **90**, p. 054701, 2014

Atomic diffraction under oblique incidence: An analytical expression



Les forces de Van der Waals, Le piégeage sur le  $\mu\text{m}$ , (fig. 4.1 p. 54)

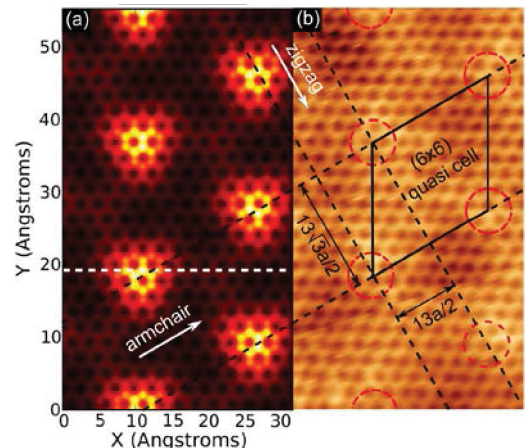
M. Debiossac, A. Zugarramurdi, P. Lunca-Popa, A. Momeni, H. Khemliche, A. Borisov and P. Roncin, Phys. Rev. Lett, vol. **112**, p. 023203, 2014

Transient quantum trapping of fast atoms at surfaces

Les moirés du graphène (fig. 6.1 p. 84)

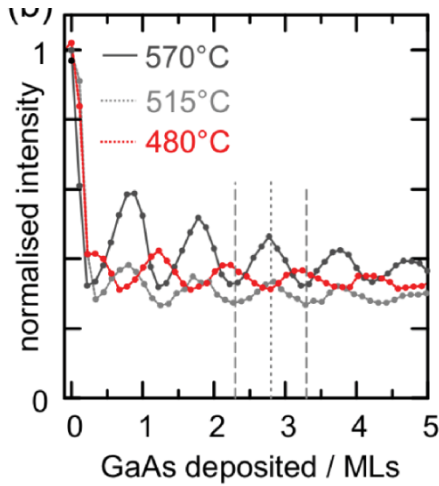
A. Zugarramurdi, M. Debiossac, P. Lunca-Popa, A. J. Mayne, A. Momeni, A. G. Borisov, Z. Mu, P. Roncin, and H. Khemliche

Determination of the geometric corrugation of graphene on SiC(0001) by grazing incidence fast atom diffraction Submitted to APL



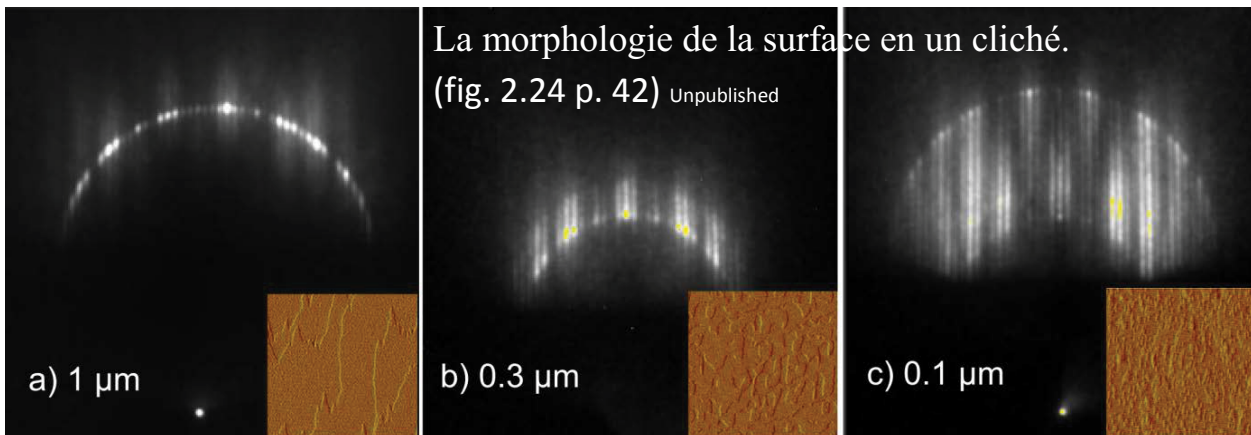
# GIFAD à l'INSP ; sur un bâti d'épitaxie III-V, l'Arséniure de Gallium

Transitions de phase entre 470 et 490°C. (fig. 5.13 p. 82) Unpublished



Suivie de croissance, oscillations couche par couche, reconstruction en cours de croissance. (fig. 5.15 p. 83)

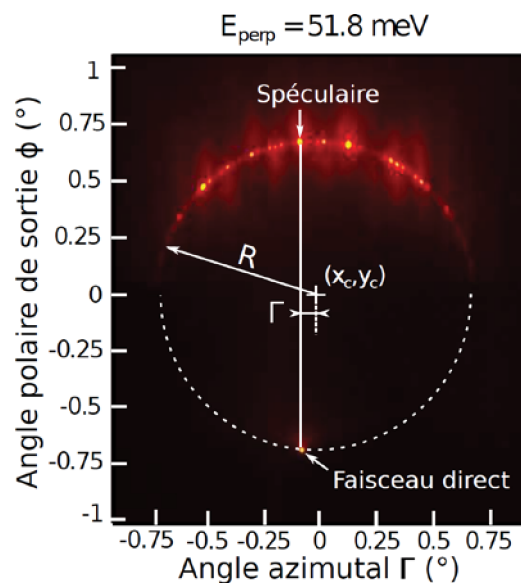
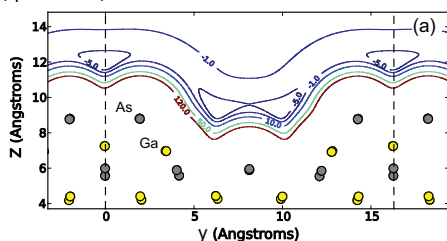
P. Atkinson, M. Eddrief, V. Etgens, H. Khemliche, M. Debiossac, A. Momeni, M. Mulier, B. Lalmi, and P. Roncin, *Dynamic grazing incidence fast atom diffraction during molecular beam epitaxial growth of GaAs*, Applied Physics Letters, vol. 105, no. 2, p. 021602, 2014.



La morphologie de la surface en un cliché. (fig. 2.24 p. 42) Unpublished

Exposition longue (1mn), la haute résolution :  $\sim 0.01 \text{ \AA}$  en z et  $\sim 0.1 \text{ \AA}$  en y (fig. 5.2 p. 70)

M. Debiossac, A. Zugarramurdi, H. Khemliche, P. Roncin, A. Borisov, A. Momeni, P. Atkinson, M. Eddrief, F. Finocchi, and V. Etgens, *Combined experimental and theoretical study of fast atom diffraction on the reconstructed GaAs  $\beta 2(2 \times 4)(001)$  surface* Phys. Rev. B, vol. 90, p. 155308, 2014.



# Chapter 1

## Introduction

La diffraction d'atomes et plus largement la diffraction de matière est un concept purement quantique cher aux physiciens. Les premières expériences de diffraction de la matière ont été conduites indépendamment par Davisson à New York et Thomson à Aberdeen [1, 2] avec des faisceaux d'électrons incidents sur un cristal. Il s'agissait à l'époque de donner une preuve expérimentale à la théorie de Louis de Broglie sur la dualité onde-corpuscule en mécanique quantique [3]. Le champ disciplinaire ouvert par la diffraction d'électrons ne s'est pas restreint à l'étude de la physique fondamentale. Déjà à l'époque les scientifiques avaient clairement perçu l'intérêt de cette découverte pour l'étude des surfaces grâce à la faible pénétration des électrons dans la matière (GP Thomson, Nobel lectures). La diffraction d'électrons de faible énergie (LEED pour Low Energy Electron Diffraction) est désormais une technique de diffraction très souvent employée pour déterminer l'arrangement des atomes en surface [4]. Plus révolutionnaire encore a été l'observation de la diffraction d'atomes sur un cristal de LiF par Estermann et Stern [5] en 1930. Ce fut la première preuve expérimentale qu'un système complexe, constitué de protons, neutrons et d'électrons, se comporte aussi comme une onde de matière unique. Développée dans les années 1970, avec les nouvelles sources supersoniques, la diffraction d'atomes (HAS, pour Helium Atom Scattering) s'est affirmée comme une technique d'analyse de surface puissante [6, 7] car sensible uniquement à la dernière. Notons aussi, dans le groupe de W. Allison [8] à Cambridge, l'ajout d'une technique d'écho de spin avec des isotopes  $^3\text{He}$  qui permet de donner une résolution temporelle (dans la nanoseconde) bien adaptée à l'étude des phénomènes de diffusion en surface. L'idée est de séparer temporellement le paquet d'ondes atomique en deux avant interaction avec la surface puis le recombinaison après. Toute modification intervenant entre ces deux moitiés du paquet d'ondes affecte la cohérence du signal recombinaison.

Récemment, en 2007, deux équipes (la nôtre à Orsay (brevet déposé en 2006) suivie d'une autre à Berlin) ont mis en évidence un nouveau phénomène de diffraction d'atomes (FAD (Fast

Atom Diffraction) ou GIFAD (Grazing Incidence Fast Atom Diffraction)) en utilisant des atomes d'énergie de l'ordre du keV [9, 10]. La géométrie en incidence rasante permet de comparer la diffraction d'atomes rapides à la diffraction d'électrons de haute énergie (RHEED pour Reflexion High Energy Electron Diffraction) où l'électron (entre 10 et 50 keV) est remplacé par un atome avec une énergie totale de l'ordre du keV. Les atomes rapides incidents sur une surface cristalline possèdent une longueur d'onde de l'ordre du pm, 100 fois plus faible que les distances typiques sondées en surface. Du fait de cette faible longueur d'onde, les atomes devraient être extrêmement sensibles au moindre désordre sur la surface et subir différents processus de dé-cohérence (excitation électronique, vibration de surface) conduisant à la destruction du caractère ondulatoire de la diffraction. De façon surprenante l'expérience montre que ce n'est pas le cas. La diffraction d'atomes rapides a été en effet observée sur les isolants ioniques [9, 10], les métaux [11, 12], semi-conducteurs [13], absorbats déposés sur surface [14] et enfin sur les couches moléculaires [15]. Ces expériences ont profondément modifié notre vision du système atome-surface. D'abord perçue comme classique puis semi-classique, il a ensuite fallu décrire la surface comme un système fortement couplé.

Les longueurs d'onde utilisées rapprochent la diffraction d'atomes rapides aux expériences de diffraction de  $C_{60}$  [16] où l'énergie des molécules est de l'ordre de la centaine de meV mais dont la masse fait que les longueurs d'onde sont de l'ordre du pm. Ces expériences d'interférométrie atomique [17] permettent de tester les processus de dé-cohérence quantique et d'investiguer jusqu'à quelle limite la phase du projectile, pourvu d'agitation interne, est brouillée lors de l'interaction avec l'environnement [18].

Le plan de la thèse est construit de la manière suivante: Le Chap.2 détaille les outils théoriques nécessaires à la compréhension d'une expérience de diffraction d'atomes rapides en discutant le calcul du potentiel et l'interprétation de l'intensité diffractée. Le Chap.3 est consacré au dispositif expérimental et à la description d'un cliché de diffraction en vue d'en extraire la géométrie de diffusion ainsi que l'intensité des ordres de diffraction. Nous présenterons dans ce chapitre le prototype GIFAD installé sur un bâti d'épitaxie. Enfin, les Chap. 4, 5 et 6 constituent les principaux résultats sur le piégeage d'atomes en surface [19], le suivi de la dynamique de croissance de semi-conducteur GaAs [20] et la diffraction d'hélium sur la surface de graphène.

## Chapter 2

# Fondements théoriques de la diffraction d'atomes en incidence rasante

Ce chapitre a pour but de présenter quelques aspects essentiels de la diffraction élastique d'atomes et de montrer le caractère spécifique de l'incidence rasante. Pour résumer, il y a deux ingrédients indissociables pour comprendre les expériences de diffraction d'atomes: le potentiel d'interaction et les modèles de diffusion élastique.

Lors de la discussion du potentiel ou de la diffusion élastique, nous allons présenter différents modèles physiques, en général par ordre de complexité. Ainsi, le potentiel atome-surface est d'abord décrit de façon phénoménologique pour finir par une approche plus numérique DFT. Les modèles de diffusion élastique traitent quant à eux l'atome incident soit comme une boule de billard, une onde ou un objet quantique. Il nous semble en effet intéressant de considérer différents niveaux d'approximation, permettant de distinguer les diverses composantes de la diffraction d'atome. La diffusion classique permettra par exemple d'expliquer le phénomène d'arc-en-ciel (ou rainbow en anglais) alors qu'une description quantique sera nécessaire pour expliquer le processus de piégeage d'atomes au-dessus de la surface de LiF (Chap.4).

### 2.1 Potentiel d'interaction

La compréhension des clichés de diffraction passe par une bonne description du potentiel d'interaction entre le projectile et la surface. Toute l'information est incluse dans le potentiel c'est pourquoi il est essentiel de répertorier les différents effets liés au potentiel d'interaction pour mieux appréhender leur conséquence sur l'intensité des ordres de diffraction.

La gamme d'énergie étudiée pendant ma thèse varie de 200 eV à 5 keV. Il s'agit ici de l'énergie totale du projectile. La particularité de l'incidence rasante (voir [2.1.4](#)) fait qu'on peut



découpler le mouvement rapide (le long de la trajectoire du projectile) du mouvement lent (dans le plan perpendiculaire à la trajectoire). Pour le mouvement lent, la gamme typique d'énergie perpendiculaire est de 1 meV à 2 eV. Ceci nous apprend que le potentiel d'interaction doit prendre en compte les effets aux énergies de l'ordre de l'eV, essentiellement la répulsion des nuages électroniques du projectile et des atomes de la surface, ainsi que les effets d'attraction dus aux forces de Van Der Waals ou à la polarisation qui sont typiquement entre 0 et 30 meV.

Dans ce chapitre nous allons détailler la partie répulsive du potentiel alors que la partie attractive fera l'objet du chapitre portant sur les états liés. De façon générale le potentiel peut s'écrire comme:

$$V(\vec{r}) = V_0(z) + \sum_{G \neq 0} V_G(z) e^{i\vec{G} \cdot \vec{R}} \quad (2.1)$$

où  $\vec{r} = (\vec{R}, z)$  et  $V_0(z)$  représente la partie attractive (non modulée) du potentiel. Les  $V_G(z)$  sont les coefficients de Fourier du potentiel avec  $\vec{G}$  le vecteur du réseau réciproque.

Il existe différentes manières de décrire la partie répulsive partant d'une description phénoménologique telle que celle de Lennard-Jones et Devonshire ou semi ab initio ou encore l'état de l'art comme les potentiels DFT (Density Functional Theory).

### 2.1.1 Potentiel de Lennard-Jones et Devonshire (1936)

En 1936, 5 ans après la découverte par Estermann et Stern de la diffraction d'hélium sur un cristal de LiF [5], Lennard-Jones et Devonshire ont proposé un modèle pour expliquer les singularités dans l'évolution, par ailleurs très douce, des intensités des ordres de diffraction [21]. Dans ce modèle le potentiel d'interaction est développé en série de Fourier et ils ne retiennent que les 2 premiers termes:

$$V(\vec{r}) = V_0(z) + V_1(z)(\cos Gx + \cos Gy)$$

avec  $G = \frac{2\pi}{a}$  et "a" le paramètre de maille de la surface. La partie attractive  $V_0$  est bien représentée par un potentiel de Morse [22]

$$V_0(z) = D_0 \left( e^{-2\alpha(z-z_0)} - 2e^{-\alpha(z-z_0)} \right)$$

et  $V_1$  par

$$V_1(z) = 2\beta D_0 e^{-2\alpha(z-z_0)}$$

La position du puits de potentiel est donnée par  $z_0$ .  $D_0$  est la profondeur du puits. La partie attractive sera détaillée dans le chap.4. Nous définissons également la fonction de corrugation  $\xi(x, y)$  par



$$V(x, y, \xi(x, y)) = E_{iz}$$

c'est-à-dire l'équipotentielle sur laquelle l'atome incident d'énergie perpendiculaire  $E_{iz}$  va rebondir. Dans le cas des surfaces d'isolants ioniques comme LiF, en négligeant la partie attractive  $-2D_0e^{-\alpha(z-z_0)}$ , le potentiel se réécrit comme

$$V(x, y, z) = D_0e^{-2\alpha(z-z_0)} (1 + 2\beta [\cos Gx + \cos Gy]) \quad (2.2)$$

et la fonction de corrugation est alors

$$\xi(x, y) = z_0 + \frac{1}{2\alpha} \ln \left( \frac{D_0}{E_{iz}} [1 + 2\beta (\cos Gx + \cos Gy)] \right)$$

En faisant l'approximation supplémentaire que  $\beta \ll 1$  (amplitude de corrugation faible) on obtient

$$\xi(x, y) = z_0 + \frac{1}{2\alpha} \ln \left( \frac{D_0}{E_{iz}} \right) + \frac{\beta}{\alpha} (\cos Gx + \cos Gy)$$

et on voit que, mis à part les deux premiers termes, l'équipotentielle est donnée par des fonctions cosinus d'amplitude  $\beta/\alpha$ . Nous verrons qu'en effet pour la gamme d'énergie perpendiculaire allant de 100 meV à 2 eV, les équipotentielles de la surface de LiF s'approximent très bien par des fonctions cosinus.

On peut dire rétrospectivement que Lennard-Jones et Devonshire ont intuité la forme correcte du potentiel sans avoir à calculer le potentiel ab initio de surface. Il est à noter que la surface de LiF est particulièrement simple et il peut être très difficile de deviner quelle forme doit avoir la fonction de corrugation  $\xi(x, y)$  pour des surfaces plus compliquées. Nous allons voir, dans la prochaine section, une autre méthode de modélisation du potentiel avec des potentiels binaires dont le point fort sera de connaître la position des atomes de surface.

### 2.1.2 Potentiels binaires

L'avantage des potentiels phénoménologiques est qu'ils sont simples à utiliser et peuvent décrire correctement l'interaction entre le projectile et la surface comme dans le cas des surfaces simples type LiF. Cependant lorsqu'on s'intéresse à des surfaces dont l'organisation atomique de surface n'est pas connue, par exemple l'identification d'une nouvelle phase de surface en changeant la

température ou la pression de surface, il est alors utile de reconstruire le potentiel à partir de potentiels binaires en vue de proposer un modèle atomique de cette nouvelle phase.

Ce problème d'inversion de données se présente aussi en diffraction de rayons X ou d'électrons et se heurte souvent à la même difficulté: comment, à partir de l'intensité des ordres de diffraction, remonter à la structure de la surface. En effet on n'a pas accès expérimentalement à l'information sur la phase  $\phi_G$  des amplitudes de diffusion  $A_G = |A_G|e^{i\phi_G}$ . Donc, souvent, on part d'un modèle en positionnant les atomes, décrits par une densité électronique (de symétrie sphérique), puis on calcule le potentiel total comme étant la somme de toutes les contributions individuelles:

$$V_{tot}(x, y, z) = \sum_i v_i(|\vec{r} - \vec{r}_i|)$$

avec  $|\vec{r} - \vec{r}_i| = \sqrt{(x - x_i)^2 + (y - y_i)^2 + (z - z_i)^2}$  où  $(x, y, z)$  désigne la position du projectile et  $(x_i, y_i, z_i)$  la position de l'atome "i" de la surface.

Ceci permet de calculer ensuite la diffraction sur ce potentiel et de comparer avec le cliché de diffraction expérimental. Plusieurs formes sont possibles pour  $v_i$  comme le potentiel de Lennard-Jones

$$v_i(|\vec{r} - \vec{r}_i|) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{|\vec{r} - \vec{r}_i|} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{|\vec{r} - \vec{r}_i|} \right)^6 \right]$$

ou encore en remplaçant le terme répulsif par un terme de la forme  $\frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}_i|} e^{-|\vec{r} - \vec{r}_i|/a_{ec}}$  en utilisant la forme ZBL [23] ou OCB [24]. Les potentiels ZBL ou OCB reposent sur le modèle statistique de Thomas-Fermi qui représente l'interaction entre 2 atomes de nombre atomique  $Z_1$  et  $Z_2$  comme

$$v_i(|\vec{r} - \vec{r}_i|) = \frac{Z_1 Z_2}{|\vec{r} - \vec{r}_i|} \phi(|\vec{r} - \vec{r}_i|/a_{ec})$$

où  $\phi(|\vec{r} - \vec{r}_i|/a_{ec})$  est la fonction d'écrantage de Thomas-Fermi et  $a_{ec}$  la longueur d'écrantage. L'approche de Molière [25] consiste à prendre

$$\phi(|\vec{r} - \vec{r}_i|/a_{ec}) = \sum_{n=1}^3 a_n e^{-b_n |\vec{r} - \vec{r}_i|/a_{ec}}$$

où  $a_n = (0.35; 0.55; 0.1)$ ,  $b_n = (0.3; 1.2; 6)$  et  $a_{ec} = 0.8854 (\sqrt{Z_1} + \sqrt{Z_2})^{-2/3}$ . La longueur d'écrantage a été ensuite modifiée par O'Connor et Biersack [24] (OCB) par

$$a_{OCB} = a_{ec} \left( 0.045 \left( \sqrt{Z_1} + \sqrt{Z_2} \right) + 0.54 \right)$$

Le potentiel OCB se veut universel mais tout comme un potentiel binaire il est incapable de rendre compte des effets d'énergie d'échange-corrélation, de liaison chimique entre atomes ou

de transfert de charge.

### 2.1.3 Potentiels DFT

La DFT (Density Functionnal Theory) est, à l'heure actuelle, la technique de calcul la plus précise pour obtenir le potentiel d'une surface dans un temps de calcul raisonnable. L'utilisation de la DFT pour différents types de surfaces (isolant ionique [26], métal [27] ou semi-conducteur [5]) a montré que cette technique est bien adaptée à l'interprétation et la comparaison aux données expérimentales. En particulier, grâce à un potentiel DFT et des expériences de diffraction d'atomes rapides, Seifert et al. [28] ont réussi à trancher entre 2 modèles en compétition pour une surface constituée d'une fine couche de silice  $\text{SiO}_2$  sur un substrat de Mo(112).

Notre but ici n'est pas de donner une description théorique de la DFT mais plutôt de montrer les idées principales et comment les relier au potentiel entre un atome d'Hélium et une surface. La DFT est une méthode de résolution de l'équation de Schrödinger à 3N dimensions qui repose sur 2 théorèmes démontrés par Kohn et Hohenberg [29] ainsi que les travaux de Kohn et Sham [30]. Brièvement, l'idée est d'accéder à l'énergie et la fonction d'onde de l'état fondamental du système à partir de la densité électronique du système. Cependant, la densité électronique n'intervient pas séparément dans les équations mais est l'argument d'une fonctionnelle à déterminer. La manière de déterminer cette fonctionnelle est tout l'enjeu de la DFT.

Le lien entre le potentiel He-surface et la densité électronique a été donné par Esbjerg et Norskov [31]. Ces auteurs ont montré que si on néglige les forces attractives de Van der Waals alors le potentiel He-surface est proportionnel à la densité électronique de la surface:

$$V(x, y, z) = \alpha\rho(x, y, z) \quad (2.3)$$

Un atome d'hélium d'énergie  $E_i$  sonde ainsi l'équipotentielle de la densité électronique de la surface, que nous avons appelé fonction de corrugation  $\xi$  dans la partie 2.1.1. En général, l'amplitude de corrugation augmente avec l'énergie incidente de l'atome car la partie sondée du potentiel est plus proche des noyaux des atomes. Nous verrons dans le chap.5 que l'expression 2.3 n'est plus vérifiée pour des énergies  $< 30$  meV. Il est alors nécessaire de tenir compte des forces attractives, ce qui peut être évalué avec la DFT. Ces interactions à longue distance (2-3 Å) sont néanmoins plus difficiles à prendre en compte et la diffraction d'atomes rapides permettra peut être de tester les nouveaux modèles incorporant les forces de Van Der Waals.

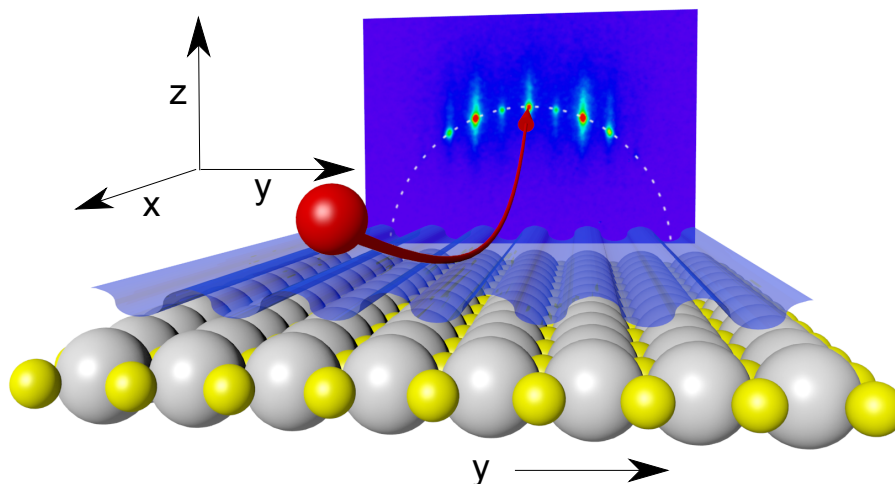


Figure 2.1: Schéma d'un atome d'hélium (rouge) en interaction rasante avec une surface de LiF le long de la direction  $[110]$  qui correspond à l'axe  $x$  ici. Le potentiel  $V_{2D}(y, z)$  ressenti par l'atome incident est représenté par une tôle ondulée bleue. Les atomes d'hélium sont détectés dans l'espace réciproque  $(k_y, k_z)$ . Les ordres de diffraction se situent sur le cercle de Laue représenté en pointillés.

#### 2.1.4 Effet de canalisation

La géométrie d'interaction en incidence rasante (Fig.2.1) avec des atomes d'énergie totale de l'ordre du keV est caractérisée par un mouvement rapide (direction  $x$ ), ou l'atome voyage avec une énergie  $E_{\parallel} = E_i \cos^2 \phi_{in} \approx E_i$  et un mouvement lent dont l'énergie associée est  $E_{\perp} = E_i \sin^2 \phi_{in}$  où  $\phi_{in}$  est l'angle d'incidence par rapport au plan de la surface. Cette particularité fait que, souvent, un seul cercle de Laue est observé (voir section 2.2.7 pour la validité de cette approximation). Ceci signifie que l'échange de vecteur du réseau réciproque ne se fait pas dans la direction rapide ( $x$ ). Le potentiel ressenti par l'atome incident est alors moyenné dans la direction rapide et seule la corrugation de surface dans la direction "y" est résolue.

##### Canalisation axiale

En physique nucléaire, le mot canalisation est utilisé pour désigner le guidage d'ions de très hautes énergies dans un cristal. Ici, il désigne la simplification qui consiste à dire que le projectile interagit avec les rangées atomiques plutôt qu'avec les atomes individuels. Intuitivement cela revient à dire que plus l'incidence est rasante, plus on voit les alignements atomiques et moins on voit les atomes individuels. En termes imagés l'approximation de canalisation axiale revient à remplacer la vision de la surface comme une boîte à oeuf par une tôle ondulée (Fig.2.1).

Le fait de moyenner le potentiel d'interaction dans la direction rapide s'apparente à l'effet de canalisation axiale [32]. Lorsqu'un grand nombre d'atomes de surface participe à

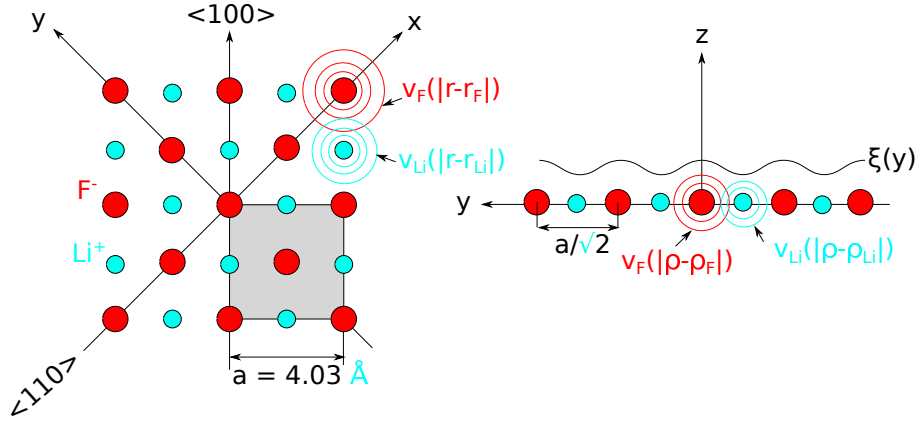


Figure 2.2: A gauche: positions des ions  $F^-$  et  $Li^+$  pour la surface de  $LiF(100)$  où la maille élémentaire est représentée par le carré gris. “a” est le paramètre de maille de  $LiF$ . A droite: positions projetées des atomes dans la direction x (ici  $\langle 110 \rangle$ ).  $\xi(y)$  est la fonction de corrugation.

l’interaction, on fait l’hypothèse que la moyenne discrète sur les atomes de surface se transforme en un calcul d’intégrale (approximation continue). Le potentiel moyenné  $V_{2D}(y, z)$  s’obtient à partir du potentiel total  $V(x, y, z)$  par

$$V_{2D}(y, z) = \frac{1}{d_x} \int_0^{d_x} V(x, y, z) dx$$

où  $d_x$  est la période dans la direction x. Ainsi le problème de diffraction 3D à l’origine se ramène à un problème 2D ce qui permet de simplifier l’analyse et d’accélérer les calculs numériques. Dans le cas du potentiel de Lennard-Jones et Devonshire, le potentiel moyen est  $V_{2D} = D_0 e^{-2\alpha(z-z_0)} (1 + 2\beta \cos G_y y)$  avec  $\xi(y) \approx \frac{\beta}{\alpha} \cos G_y y$  la fonction de corrugation associée.

Lorsque le potentiel se présente comme un potentiel de paires et plus spécifiquement de type ZBL ou OCB, l’approximation de canalisation axiale conduit à un résultat analytique. Sur la Fig.2.2 nous avons représenté l’arrangement atomique de la surface de  $LiF$  dans le plan  $z = 0$  (à gauche) et la projection des atomes selon la direction x (à droite). Dans le plan (x,y) à chaque atome i (positionné à  $(x_i, y_i, z_i)$ ) est associé un potentiel sphérique  $v_i(|\vec{r} - \vec{r}_i|)$ . Après projection le long de la direction x, la surface, vue de profil, est constituée de rangées d’atomes dont chacune possède un potentiel cylindrique  $v_j(|\vec{\rho} - \vec{\rho}_j|)$  donné par

$$v_j(|\vec{\rho} - \vec{\rho}_j|) = \frac{2}{d_x} \int_0^{\infty} v_i \left( \sqrt{x^2 + |\vec{\rho} - \vec{\rho}_j|^2} \right) dx$$

où  $|\vec{\rho} - \vec{\rho}_j| = \sqrt{(y - y_j)^2 + (z - z_j)^2}$  avec  $(y_j, z_j)$  la position de la rangée dans le plan (y,z). Pour un potentiel binaire du type  $v_i(|\vec{r} - \vec{r}_i|) = a_1 \frac{e^{-b_1 |\vec{r} - \vec{r}_i|/a}}{|\vec{r} - \vec{r}_i|}$  nous obtenons

$$v_j(|\vec{\rho} - \vec{\rho}_j|) = \frac{2a_1}{d_x} K_0 \left( \frac{b_1}{a} |\vec{\rho} - \vec{\rho}_j| \right)$$

ou  $K_0$  est la fonction de Bessel modifiée du second ordre. A noter que dans le cas où il y a plusieurs atomes dans la période  $d_x$ , il faut tenir compte de la densité d'atome  $n_x$  et remplacer  $1/d_x$  par  $n_x/d_x$  dans la formule du potentiel de la rangée  $v_j(|\vec{\rho} - \vec{\rho}_j|)$

Le potentiel 2D s'obtient ensuite en sommant les potentiels cylindriques des rangées

$$V_{2D}(y, z) = \sum_j v_j(|\vec{\rho} - \vec{\rho}_j|)$$

### Canalisation planaire

L'approximation de canalisation planaire consiste à moyenner le potentiel  $V(x, y, z)$  dans le plan de la surface pour ne retenir que la composante en  $z$ . D'après l'expression 2.1 il s'agit du premier terme du développement en série de Fourier du potentiel 3D. Le potentiel planaire nous sera utile dans la discussion du piégeage d'atomes perpendiculairement à la surface car il contient la partie attractive du potentiel projectile-surface.

Le potentiel planaire s'obtient facilement en intégrant en coordonnées cylindriques le potentiel sphérique  $v(r) = \frac{a_1}{r} e^{-b_1 r/a_{ec}}$ :

$$V_{1D}(z - z_k) = \int_0^{2\pi} d\theta \int_0^{\infty} \rho v(\sqrt{(z - z_k)^2 + \rho^2}) d\rho = 2\pi n_s \frac{a_1}{b_1} e^{-b_1(z-z_k)/a_{ec}}$$

avec  $n_s$  la densité d'atomes dans la maille élémentaire et  $z_k$  la position du plan atomique  $k$ . Si la maille contient des atomes différents, le potentiel planaire s'obtient simplement en additionnant les potentiels planaires de chaque espèce chimique.

#### 2.1.5 Géométrie d'interaction en incidence rasante

Nous allons maintenant présenter la géométrie d'interaction dans le cadre de l'approximation de canalisation axiale. Rappelons que cela revient à considérer la diffraction uniquement dans le plan  $(y, z)$ .

La figure 2.3 définit les angles d'interaction d'un atome dont le vecteur d'onde est dessiné par une flèche rouge et la surface représentée par un rectangle gris. Le repère  $(x, y, z)$  est le repère lié à la surface (l'axe "x" est l'axe de quantification). On suppose, en lien avec

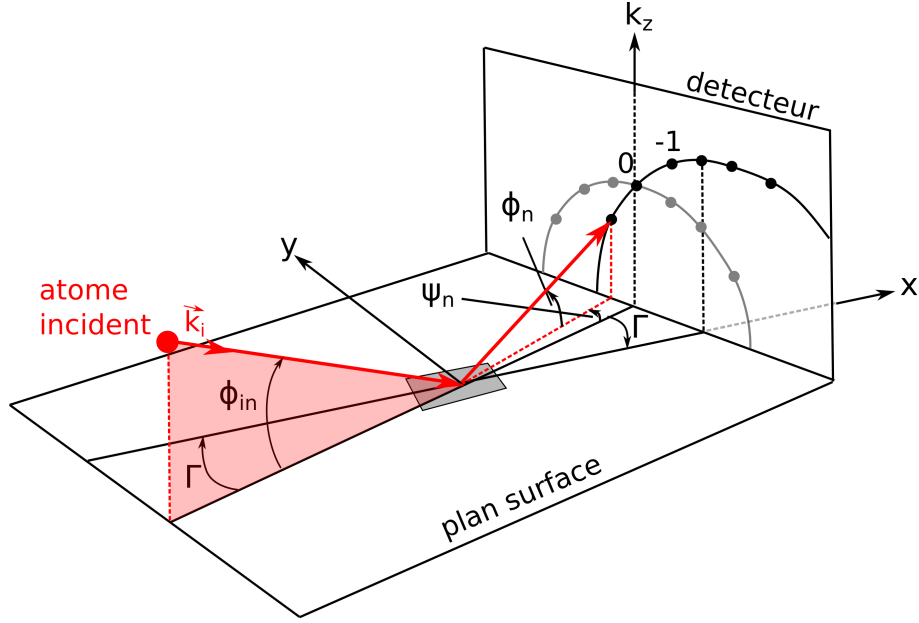


Figure 2.3: Géométrie d'interaction d'un atome incident sur la surface avec un angle d'incidence  $\phi_{in}$  et de désalignement  $\Gamma$ . Le cercle gris (noir) correspond au cas aligné (désaligné). Les angles de la figure ont été exagérés, en réalité ils sont typiquement  $< 1^\circ$ . A noter que la définition de l'ordre zéro est indépendante des axes cristallographique, c'est le plan perpendiculaire à la surface contenant la trajectoire "incidente".

l'expérience, que le faisceau atomique est fixe et c'est la surface qu'on tourne autour de l'axe  $z$  (perpendiculaire à la surface). Dans le cas le plus général, l'atome est incident avec un angle d'incidence  $\phi_{in}$  et un angle azimutal (dit de désalignement par rapport aux rangées de la surface)  $\Gamma$ . Sur la Fig.2.3 le plan rouge désigne le plan d'incidence. Après interaction avec la surface, l'atome est dévié vers différents ordres de diffraction alignés sur le cercle de conservation de l'énergie (cercle de Laue). Un ordre de diffraction est alors repéré par les angles  $\Psi_n$  et  $\phi_n$ . Le détecteur où figure un cercle gris (cas du faisceau aligné) et un cercle noir (cas du faisceau désaligné) est dans l'espace réciproque ( $k_y, k_z$ ). On peut noter déjà qu'un désalignement de  $\Gamma$  implique un rayon de cercle de Laue ( $R^2 = k_y^2 + k_z^2$ ) plus grand par rapport au cas aligné ( $k_y=0$ ).

La position des ordres de diffraction (repérés par l'indice  $n$ ) sur le détecteur est donnée par la formule de Bragg c'est-à-dire par la conservation de l'impulsion parallèle et de l'énergie totale du projectile. L'ordre de diffraction  $n = 0$  correspond à une simple réflexion ( $\phi_0 = \phi_{in}$ ).

Soit l'atome incident avec le vecteur d'onde initial

$$\vec{k}_i = \begin{cases} k_{ix} & = k_i \cos \phi_{in} \cos \Gamma \\ k_{iy} & = k_i \cos \phi_{in} \sin \Gamma \\ k_{iz} & = k_i \sin \phi_{in} \end{cases}$$

Pour trouver le vecteur d'onde après diffraction  $\vec{k}_f$ , on invoque que  $E_i = E_f$  et que  $\vec{k}_{f\parallel} - \vec{k}_{i\parallel} = \vec{G}$ . Comme on se place dans le modèle du potentiel 2D (canalisation axiale), il n'y a pas d'échange du vecteur du réseau réciproque selon x, alors  $\vec{G} = nG_y \vec{e}_y$ . On obtient immédiatement par projection  $k_{fx} = k_{ix}$  et  $k_{fy} = nG_y + k_{iy}$  traduisant simplement que la diffraction n'a lieu seulement dans la direction y. La composante  $k_{fz}$  s'obtient en utilisant la conservation de l'énergie:  $k_{fz}^2 + k_{fy}^2 = k_{iz}^2 + k_{iy}^2$  soit  $k_{fz}^2 + (k_{iy} + nG_y)^2 = k_{iz}^2 + k_{iy}^2$ . Il s'agit de l'équation d'un cercle de rayon  $R^2 = k_{iz}^2 + k_{iy}^2$  dont le centre est décalé de  $k_{iy}$  par rapport au cas aligné ( $\Gamma = 0$ ). Finalement, le vecteur d'onde final est:

$$\vec{k}_f = \begin{cases} k_{fx} & = k_{ix} \\ k_{fy} & = k_{iy} + nG_y \\ k_{fz} & = \sqrt{k_{iz}^2 - 2nG_y k_{iy} - n^2 G_y^2} \end{cases}$$

On dira qu'un ordre de diffraction est ouvert si  $k_{fz} > 0$  et fermé (onde evanescente) si  $k_{fz} < 0$ . Les angles  $\phi_n$  et  $\Psi_n$  sont alors donnés par  $\phi_n = \text{Arcsin}\left(\frac{k_{fz}}{k_i}\right)$  et  $\psi_n = \text{Arcsin}\left(\frac{k_{fy}}{k_i \cos \phi_n}\right)$ . Pour des petits angles d'incidence et de désalignement  $\phi_{in}, \Gamma < 2^\circ$ , l'écart angulaire entre 2 ordres de diffraction est donné par  $\Delta\Psi = G_y/k_i$ . Comme  $G_y = \frac{2\pi}{d_y}$  et  $k_i = \frac{\sqrt{2mE_i}}{\hbar}$  on voit que plus l'énergie de l'atome incident est élevée, plus les spots de diffraction sont proches. De même, plus la période  $d_y$  de surface est grande, plus les spots sont rapprochés. De plus, le nombre d'ordres de diffraction maximal  $N = 2n_{max} + 1$  est donné par la condition de seuil:

$$k_{iz}^2 - 2n_{max}G_y k_{iy} - n_{max}^2 G_y^2 = 0$$

On obtient  $N = 2\frac{\sqrt{k_{iy}^2 + k_{iz}^2}}{G_y} + 1$ . Dans le cas aligné  $\Gamma = 0$  le nombre d'ordre maximal est simplement  $N = 2\frac{k_{iz}}{G_y} + 1$  avec la particularité que les ordres sont placés symétriquement sur le cercle par rapport à l'ordre 0 et donc que  $n_{min} = -n_{max}$ . Par contre pour  $\Gamma \neq 0$  l'apparition des ordres n'est plus symétrique par rapport à l'ordre 0 et dépendra de  $\Gamma$ . L'angle azimutal  $\Gamma_{seuil}$  auquel apparait l'ordre n est:

$$\Gamma_{seuil} = \text{Arcsin}\left(\frac{k_{iz}^2 - n^2 G_y^2}{2nG_y k_i \cos \phi_{in}}\right)$$

La figure 2.4 résume les grandeurs introduites dans l'espace réciproque du détecteur. Le cercle gris correspond toujours au cas aligné avec la surface et le cercle noir au cas désaligné. Dans les 2 cas l'écart entre 2 spots de diffraction est donné par  $G_y$ . On voit également qu'avec un angle  $\Gamma$  de désalignement, le cercle a un rayon plus grand donné par  $R = k_i \sqrt{\cos^2 \phi_{in} \sin^2 \Gamma + \sin^2 \phi_{in}}$



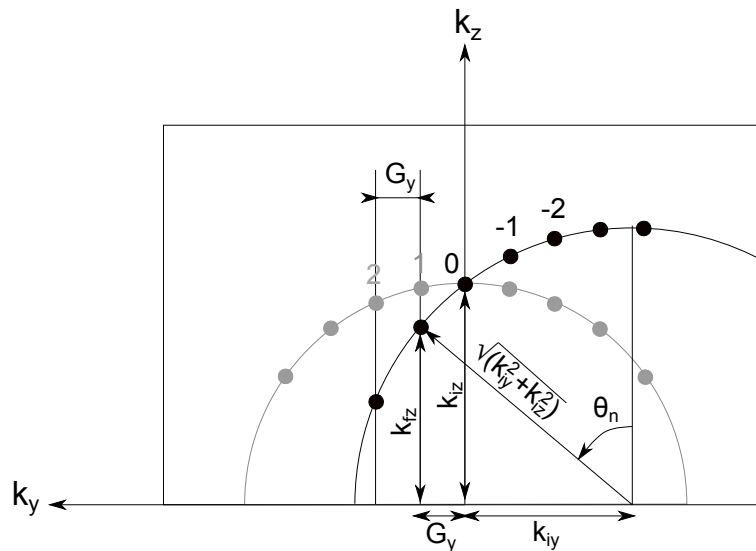


Figure 2.4: Cercles de Laue correspondant à  $\Gamma = 0$  (cercle gris) et  $\Gamma \neq 0$  (cercle noir) observés dans le plan du détecteur. Dans les 2 cas l'écart entre spots de diffraction est  $G_y$  puisqu'il s'agit d'une propriété de la matrice cristalline et non du faisceau incident.  $\theta_n$  est l'angle de déflexion relié à un ordre  $n$  de diffraction.

et l'angle de déflexion  $\theta_n$  est:

$$\theta_n = \text{Arcsin} \left( \frac{k_{fy}}{\sqrt{k_{iy}^2 + k_{iz}^2}} \right) \quad (2.4)$$

ou encore en fonction de  $\Gamma$  et  $\phi_{in}$ :  $\theta_n = \text{Arcsin} \left( \frac{\cos\phi_{in}\sin\Gamma + nG_y/k_i}{\sqrt{\cos^2\phi_{in}\sin^2\Gamma + \sin^2\phi_{in}}} \right)$

## 2.2 Modèles théoriques de diffusion élastique

La partie portant sur le potentiel d'interaction a permis de comprendre pourquoi, dans les conditions typiques de diffraction en incidence rasante le potentiel peut être moyenné dans la direction rapide du projectile. Nous avons vu également comment on peut construire le potentiel d'une surface (pour la partie répulsive) soit en devinant les équipotentielles soit en utilisant des potentiels binaires. Enfin, les équations de Bragg ont permis d'identifier la position de n'importe quel ordre de diffraction sur le détecteur et ce avec un angle de désalignement  $\Gamma$  par rapport aux rangées de la surface. Par contre Bragg ne nous dit rien sur l'intensité de chaque ordre de diffraction. C'est le but de cette partie de présenter des modèles de diffusion élastique sur un potentiel.

Nous avons choisi de présenter d'abord les données expérimentales puis de montrer comment des modèles physiques (classique, interférométrique, semi-classique et enfin quantique) offrent différents éclairages à notre compréhension de la diffraction atomique.

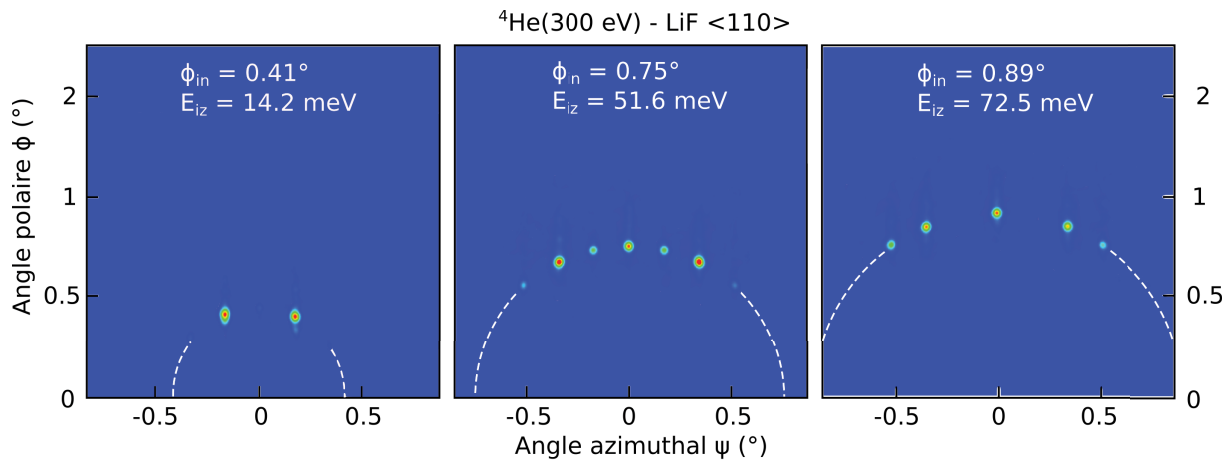


Figure 2.5: Clichés de diffraction pour  ${}^4\text{He}$  à 300 eV en incidence le long de la direction  $\langle 110 \rangle$  du LiF(100) pour différents angles d'incidence. On voit que l'ordre zéro est absent sur la figure de gauche tandis que les ordres  $\pm 1$  sont absent de celle de droite.

### 2.2.1 Diffraction atomique sur un potentiel sinusoïdal

Cette partie est dédiée à l'étude descriptive d'un cliché de diffraction du point de vue de l'expérimentateur. Il s'agit d'observer les résultats expérimentaux et se poser des questions. Nous avons choisi la surface de LiF comme système modèle pour la simplicité de son potentiel.

#### Cas aligné $\Gamma = 0$ , Incidence normale dans le plan $(y,z)$

Sur la Fig.2.5 nous montrons 3 clichés de diffraction obtenus en changeant l'angle d'incidence. Le projectile utilisé est  ${}^4\text{He}$ , avec une énergie totale de 300 eV en incidence le long de la direction  $\langle 110 \rangle$  d'une surface de LiF(100). Les ordres de diffraction se situent sur le cercle de Laue dont le rayon augmente avec l'angle d'incidence. Nous remarquons également que les intensités des ordres  $-n$  et  $n$  sont symétriques par rapport à  $\Psi = 0$  et que pour un ordre  $n$  en particulier son intensité évolue avec l'angle d'incidence.

Il est alors tentant de tracer sur une même figure l'évolution des différents ordres de diffraction en fonction de l'angle d'incidence ou en fonction du vecteur d'onde perpendiculaire puisque  $k_{iz} = k_i \sin \phi_{in}$ . Ce type de figure, appelée "carte de diffraction" est représentée sur la Fig.2.6. Chaque coupe horizontale à  $k_{iz}$  constant est un cliché de diffraction de la Fig.2.5. A partir de la Fig.2.6, nous pouvons tirer plusieurs remarques:

- L'intensité diffractée est comprise dans le cône des ordres de diffraction ouverts (établi par conservation de l'énergie et du moment parallèle), représenté par les 2 droites en trait plein. De plus, en augmentant  $k_{iz}$ , l'intensité diffractée ne s'étend plus jusqu'aux droites et semble être contenue dans un cône plus petit. Un argument de trajectoire classique permettra d'expliquer ce point.

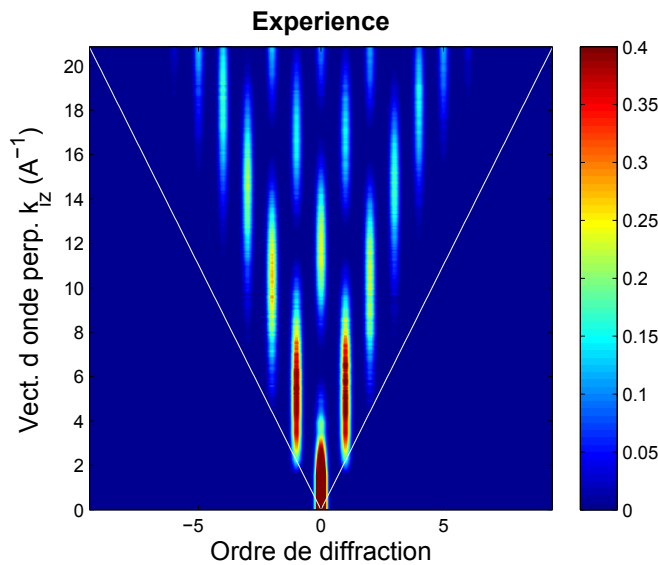


Figure 2.6: Carte de diffraction pour  ${}^4\text{He-LiF}(100)$  le long de la direction  $[110]$ . Les lignes blanches correspondent aux seuils d'ouverture des ordres de diffraction.

- Les ordres de diffraction oscillent avec une période  $k_{iz} \approx 11.5\text{\AA}^{-1}$ . A quelle grandeur physique peut-on relier cette période d'oscillation?
- L'ordre 0 oscille en opposition de phase par rapport aux ordres 1 et -1. A quelle propriété du potentiel peut-on relier ce phénomène?

Cas désaligné  $\Gamma \neq 0$ , Incidence oblique dans le plan  $(y,z)$

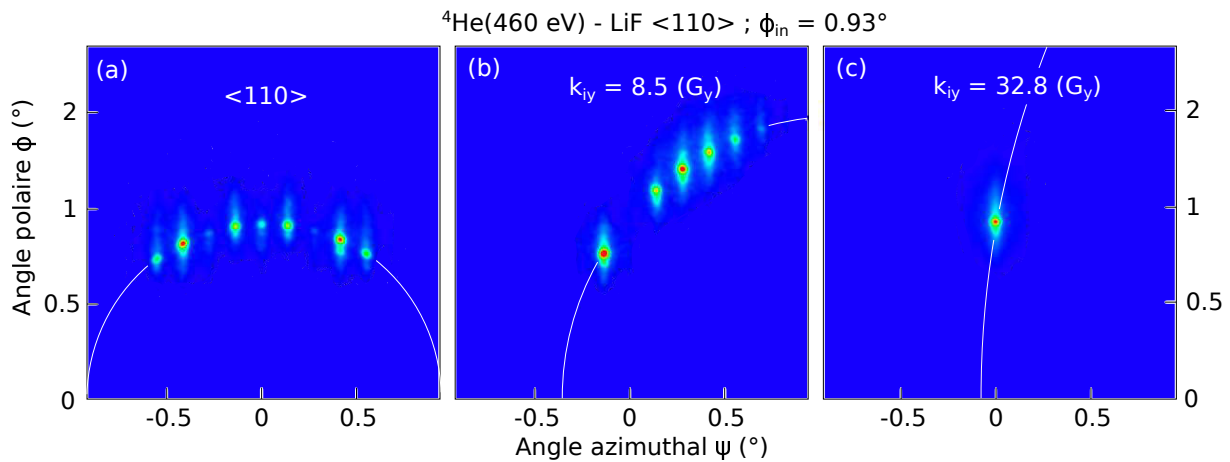


Figure 2.7: Clichés de diffraction expérimentaux obtenus pour de l'hélium à 460eV proche de la direction  $\langle 110 \rangle$  du LiF sous un angle d'incidence de  $0.93^\circ$ . Lorsque le désalignement est trop important (panneau c) l'atome voit la surface comme un plan et la diffraction est purement spéculaire (seul l'ordre 0 subsiste).

Nous présentons maintenant l'effet d'une rotation azimutale  $\Gamma$  de la surface sur le cliché de diffraction. Sur la Fig.2.7 sont représentés 3 clichés de diffraction pour 3 angles azimutaux différents pour un angle d'incidence ( $\phi_{in} = 0.93^\circ$ ) et une énergie totale ( $E_i = 460 \text{ eV}$ ) fixes.

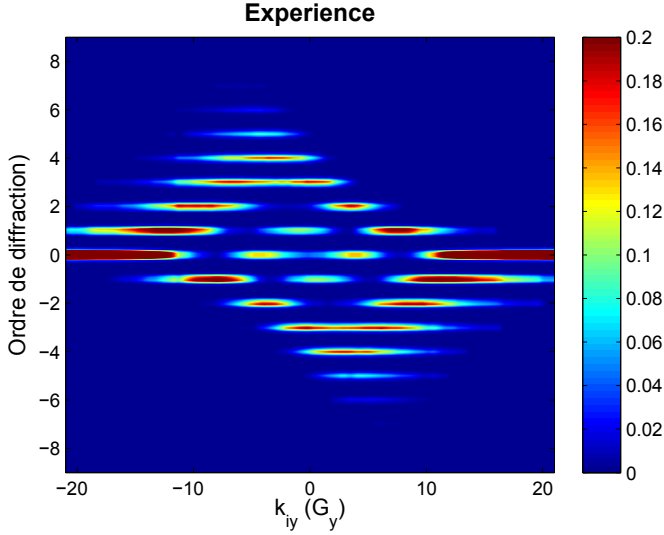


Figure 2.8: Carte de diffraction azimutale obtenue pour des atomes de  ${}^4\text{He}$  en incidence proche de la direction  $[110]$  d'une surface de  $\text{LiF}(100)$  avec  $E_{iz} = 0.12$  eV.

De même que pour l'incidence normale, il est possible de résumer une variation azimutale en traçant une carte de diffraction (Fig.2.8).

Une coupe verticale sur la Fig.2.8, par exemple à  $k_{iy} = 0$ , correspond à une coupe horizontale à  $k_{iz} = 15.2 \text{ \AA}^{-1}$  sur la Fig.2.6. On retrouve en effet que les ordres 0, 2 et -2 sont quasiment éteints sur les 2 figures. On observe également que pour un fort désalignement ( $k_{iy} > 15 G_y$ ) l'ordre 0 récupère toute l'intensité diffractée. Intuitivement on comprend que la corrugation de la surface, en dehors d'une canalisation, est très faible. La surface est vue comme un miroir par l'atome d'hélium qui est réfléchi spéculairement tel que  $\phi_0 = \phi_{in}$ .

### 2.2.2 Diffusion classique sur un potentiel sinusoidal exponentiellement répulsif

Dans cette partie, nous allons décrire le problème de diffusion élastique dans le cadre d'Hamilton de la mécanique classique. Bien que la diffraction d'onde de matière soit un phénomène ondulatoire, il est toujours instructif d'oublier la phase de l'onde et d'étudier les singularités du potentiel de surface, par exemple les phénomènes de rainbow ou caustiques.

Nous nous plaçons dans l'hypothèse de canalisation axiale où le potentiel à priori 3D est ramené à un potentiel 2D. Dans cette configuration l'atome d'He est incident dans le plan  $(y,z)$  avec un vecteur d'onde  $\vec{k}_{2D} = k_i \cos \phi \sin \Gamma \vec{e}_y + k_i \sin \phi_{in} \vec{e}_z = k_{iy} \vec{e}_y + k_{iz} \vec{e}_z$  qui forme un angle  $\theta_i = \arctan(k_{iy}/k_{iz})$  avec la direction "z" (Fig.2.9). L'angle d'incidence  $\phi_{in}$  et d'angle azimutal  $\Gamma$  sont reliés à l'angle d'incidence oblique  $\theta_i$  par  $\tan \theta_i = \sin \Gamma / \tan \phi_{in}$ . Nous reprenons le potentiel de type Lennard-Jones et Devonshire. Il s'écrit:

$$V(y, z) = D_0 e^{-2\alpha z} (1 + 2\beta \cos G_y y)$$

Nous avons omis volontairement  $z_0$  (voir Eq.2.2) qui peut être redéfini arbitrairement.

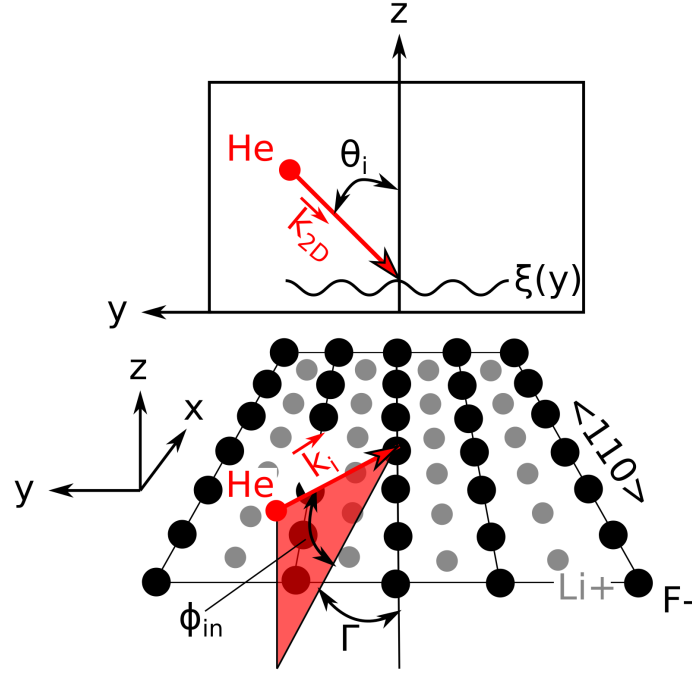


Figure 2.9: Géométrie d'interaction. Un atome d'He est incident avec un vecteur d'onde total  $\vec{k}_i$  proche de la direction  $\langle 110 \rangle$  d'une surface de LiF(100) avec un angle d'incidence  $\phi_{in}$  et un angle azimutal  $\Gamma$ . Ce problème de diffusion 3D peut être réduit à un problème 2D d'un atome d'He sondant, avec un vecteur d'onde  $\vec{k}_{2D}$ , la fonction de corrugation  $\xi(y)$  sous un angle d'incidence oblique  $\theta_i = \arctan(k_{iy}/k_{iz})$ .

L'Hamiltonien du système est  $H(y, z, p_y, p_z) = \frac{p_y^2}{2m} + \frac{p_z^2}{2m} + V(y, z)$  et les équations d'Hamilton:

$$\begin{cases} \dot{y} &= p_y/m \\ \dot{p}_y &= 2\beta G_y D_0 e^{-2\alpha z} \sin G_y y \end{cases} ; \begin{cases} \dot{z} &= p_z/m \\ \dot{p}_z &= 2\alpha D_0 e^{-2\alpha z} (1 + 2\cos G_y y) \end{cases} \quad (2.5)$$

Nous allons, dans un premier temps, chercher les solutions aux équations d'Hamilton 2.5 de façon perturbative [33], afin de donner le transfert d'impulsion d'un projectile avant et après interaction avec le potentiel. On comparera l'approche perturbative à une résolution numérique des équations d'Hamilton. Nous cherchons donc une solution de la forme

$$y(t) = y^{(0)}(t) + y^{(1)}(t) + \dots \quad (2.6)$$

avec  $y^{(1)}(t)$  la correction au premier ordre en  $\beta$ . intéressons nous d'abord à la forme de  $y^{(0)}(t)$ . Il s'agit de la trajectoire obtenue pour une corrugation nulle ( $\beta = 0$ ). Dans ce cas on a directement

$$\begin{cases} y^{(0)}(t) &= y_{reb} + p_{iy}t/m \\ p_y^{(0)} &= p_{iy} \end{cases} ; \begin{cases} z^{(0)}(t) &= z_{reb} + \frac{1}{\alpha} \ln[\cosh(\alpha p_{iz}t/m)] \\ p_z^{(0)}(t) &= -p_{iz} \operatorname{th}(\alpha p_{iz}t/m) \end{cases}$$

où  $y_{reb}$  est l'abscisse d'impact sur l'équipotentielle et  $z_{reb} = \frac{1}{2\alpha} \ln\left(\frac{D_0}{E_{iz}}\right)$  est le point de rebroussement.

En injectant maintenant le développement perturbatif (2.6) dans les équations générales (2.5), on peut exprimer l'impulsion selon  $y$  à l'ordre 1 en  $\beta$ :

$$\dot{p}_y^{(1)} = 2\beta G_y E_{iz} \frac{\sin G_y (y_{reb} + p_{iy}t/m)}{\cosh^2(\alpha p_{iz}t/m)}$$

On est intéressé par le transfert d'impulsion lors de l'interaction:  $\Delta p_y = \int_{-\infty}^{+\infty} \dot{p}_y^{(1)} dt$ . En détaillant:

$$\Delta p_y^{(1)} = 2\beta G_y E_{iz} \sin(G_y y_{reb}) \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\cos(G_y p_{iy}t/m)}{\cosh^2(\alpha p_{iz}t/m)} dt$$

L'intégrale a le bon goût d'être analytique et on obtient au final:

$$\Delta p_y^{(1)} = 2\beta \frac{G_y}{\alpha} p_{iz} \chi(\epsilon) \sin(G_y y_{reb}) \quad (2.7)$$

avec  $\chi(\epsilon) = \frac{\pi\epsilon/2}{\sinh(\pi\epsilon/2)}$  et  $\epsilon = \frac{G_y p_{iy}}{\alpha p_{iz}}$ . On introduisant  $\theta_i$  l'angle d'incidence oblique par  $\theta_i = \arctan(p_{iy}/p_{iz})$ , on voit que le transfert d'impulsion dépend de  $\theta_i$  par le facteur  $\chi(\epsilon)$  qu'on appellera facteur d'obliquité. Nous pouvons désormais discuter du transfert d'impulsion en comparant l'approche perturbative à la résolution numérique, en incidence normale et en incidence oblique avec un angle  $\theta_i$ .

### Incidence normale

En incidence normale, soit pour  $\epsilon \ll 1$ , le facteur d'obliquité tend vers l'unité. Le transfert d'impulsion (2.7) selon  $y$  devient alors  $\Delta p_y^{(1)} = 2\beta \frac{G_y}{\alpha} p_{iz} \sin(G_y y_{reb})$ . Rappelons que la fonction de corrugation est  $\xi(y) = z_{reb} + \frac{\beta}{\alpha} \cos(G_y y)$ . Le vecteur normal à la fonction de corrugation forme un angle  $\theta = G_y \frac{\beta}{\alpha} \sin(G_y y_{reb})$  avec la verticale. A ce stade, il est légitime de se poser la question suivante: quelle est la différence entre l'approche perturbative et une approche "raytracing" où les trajectoires seraient réfléchies spéculairement localement? Le transfert d'impulsion dans l'approche "raytracing" s'obtient facilement et on a  $\Delta p_y^{raytracing} = p_{iz} \tan[2 \text{Arctan}[\frac{\beta}{\alpha} G_y \sin(G_y y_{reb})]]$ . Dans le modèle "raytracing" l'angle de déflexion est égale à 2 fois l'angle de la dérivée au point d'impact sur l'équipotentielle.

Prenons un cas concret d'une surface de LiF dont les équipotentielles sont, avec une très bonne approximation, de forme sinusoïdales, avec les paramètres suivants (pour la direction  $\langle 110 \rangle$ ):

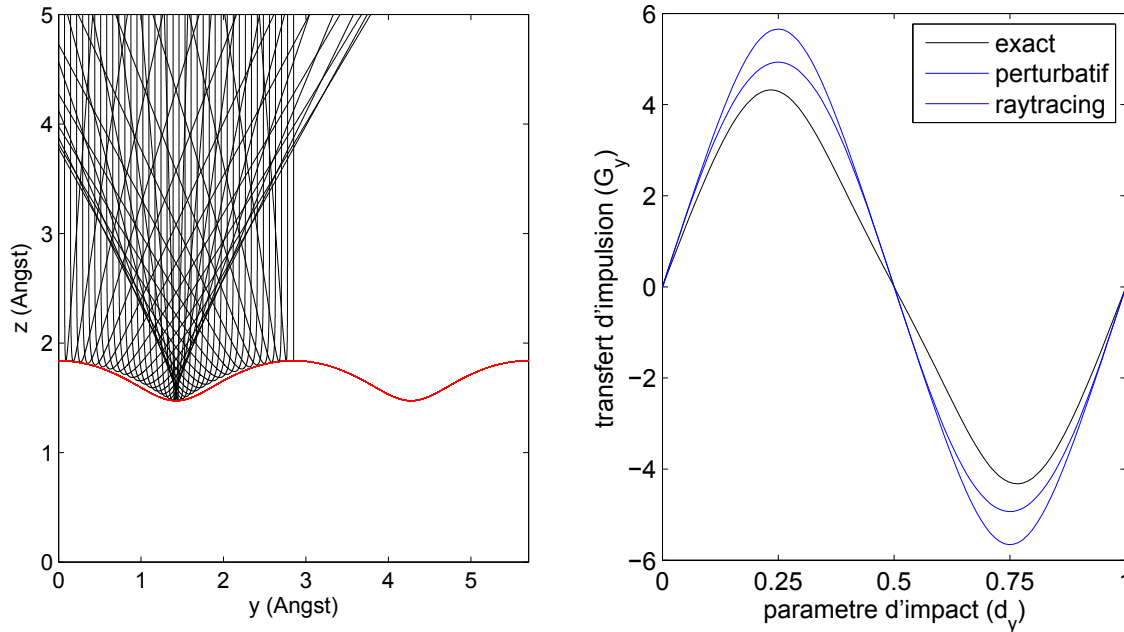


Figure 2.10: A gauche: trajectoires classiques (calcul exact) pour  $\Gamma = 0$  incidentes sur l'équipotentielle de 0.12 eV (courbe rouge). A droite: transfert d'impulsion  $\Delta p_y$  en unité de  $G_y$  pour le cas exact (noir), le cas perturbatif (ligne bleue) et le cas "raytracing" (pointillés bleus).

$\alpha = 0.901a_0$ ,  $\beta = 0.276a_0$ ;  $D_0 = 40 \text{ eV}$ ;  $G_y = 1.17a_0$ . Ces paramètres ont été choisis de sorte à représenter le potentiel DFT de la référence [26]. Le projectile est  ${}^4\text{He}$  à une énergie totale de 460 eV et un angle d'incidence  $\phi_{in} = 0.93^\circ$ . L'énergie perpendiculaire associée est de 0.120 eV.

La Fig.2.10 présente le résultat de la simulation pour 40 trajectoires avec un paramètre d'impact compris entre 0 et  $d_y$ . Initialement la position de l'atome est choisie loin de la surface avec une impulsion uniquement selon l'axe "z", dirigée vers la surface. Cette étude classique permet de répondre à la première question en rapport avec le cône d'ouverture des ordres de diffraction de la Fig.2.6. La trajectoire dont le transfert d'impulsion est le plus élevé impacte l'équipotentielle à  $d_y/4$  c'est à dire à l'endroit où la pente est la plus élevée et donc ou l'angle de déviation est le plus grand. Cet extremum de la fonction de déflexion donne lieu à une singularité appelée arc en ciel (ou rainbow) par analogie avec le phénomène optique du même nom [34, 35]. Par la suite et par commodité on désigne l'angle d'observation de ce maximum comme l'angle de rainbow. Les trajectoires réfléchies ne peuvent ressortir avec un angle supérieur à l'angle de rainbow (ici  $\theta_{rb} = 39^\circ$ ).

Si on compare maintenant l'approche perturbative à l'approche exacte, il ressort 3 choses: d'abord le calcul exact et le calcul perturbatif donnent les mêmes transferts d'impulsion pour un paramètre d'impact égal à 0,  $d_y/2$  et  $d_y$ . De plus, dans le cas perturbatif, le transfert est plus grand et se situe à un paramètre d'impact plus grand. Si on traduit cela en angle de déflexion,

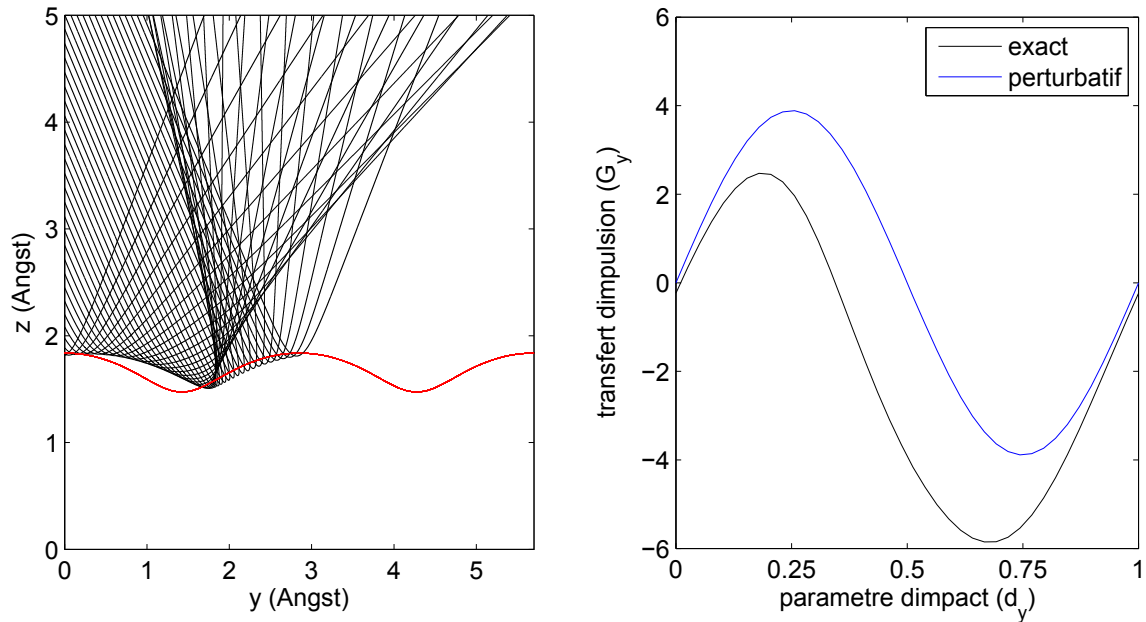


Figure 2.11: A gauche: équipotentielle à 0.120 eV (en rouge) sur laquelle rebondissent les trajectoires en incidence oblique ( $\theta_i = -28.4^\circ$ ). A droite: transfert d'impulsion  $\Delta p_y$  en unité de  $G_y$  pour le cas exact (noir) et le cas perturbatif (bleu).

le calcul exact donne un angle de rainbow à  $39^\circ$  alors que le calcul perturbatif à  $41.1^\circ$ . Ceci s'explique par le fait que dans le calcul exact, l'atome ressent un gradient de force selon  $y$ , du coup l'atome n'arrive pas totalement à l'équipotentielle et est donc un peu moins défléchi. Enfin, le transfert d'impulsion dans le cas "raytracing" est encore plus efficace car le projectile fait une collision "dure" sur l'équipotentielle-miroir. On voit que l'approche perturbatif tente de faire un juste milieu entre l'approche violente de type "raytracing" et l'approche douce du calcul exact.

### Incidence oblique

Nous avons vu qu'en incidence normale la répulsion du potentiel lorsque l'atome approche l'équipotentielle change la trajectoire, donc décale l'angle maximum de déflexion (angle de rainbow). Cet effet sera d'autant plus prononcé en incidence oblique.

Nous reprenons l'exemple du LiF avec l'atome d'hélium mais en incidence oblique. L'approche perturbative donne, pour un transfert d'impulsion selon  $y$ :

$$\Delta p_y^{(1)} = 2\beta \frac{G_y}{\alpha} p_{iz} \chi(\epsilon) \sin(G_y y_{reb}); \chi(\epsilon) = \frac{\pi\epsilon/2}{\sinh(\pi\epsilon/2)}; \epsilon = \frac{G_y \tan\theta_i}{\alpha}$$

Sur la figure 2.11 on a représenté les trajectoires d'atomes arrivant avec un angle de déflexion  $\theta_i = -28.4^\circ$  ( $k_{iy} > 0$  et  $k_{iz} < 0$ ) qui correspond à un angle de désalignement  $\Gamma = 0.5^\circ$



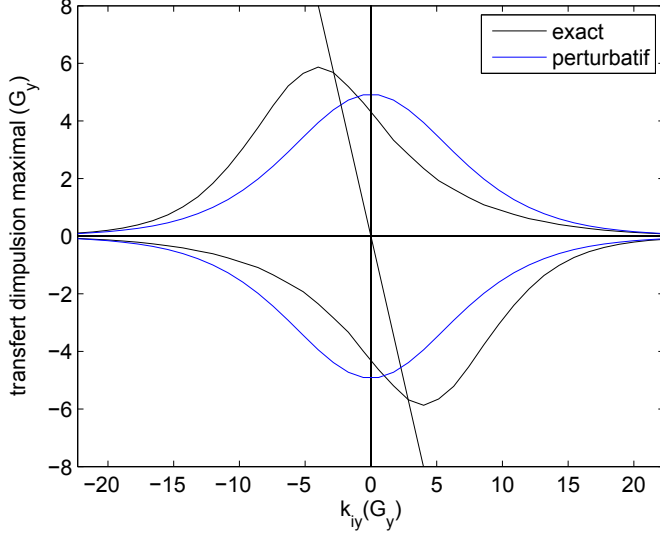


Figure 2.12: Transfert maximal d'impulsion dans le cas exact (courbe noire) et perturbatif (courbe bleue). La droite en traits pointillés suit la valeur extrême de la courbe noire.

( $k_{iy} = 3.7G_y$ ). Il est clair qu'en incidence oblique le point de rebroussement des atomes ne suit plus l'équipotentielle (en rouge). Ceci s'explique par la force ressentie par l'atome avant d'atteindre l'équipotentielle. Le transfert d'impulsion (2.11 panneau de droite) montre que le calcul perturbatif présente des extrêmes tels que  $\Delta p_{y,max}^{(1)} = -\Delta p_{y,min}^{(1)}$ . Cette symétrie ne se retrouve pas dans le calcul exact. Examinons le transfert maximal d'impulsion et comparons le calcul exact au calcul perturbatif. D'après le calcul perturbatif  $\Delta p_{y,max}^{(1)} = 2\beta \frac{G_y}{\alpha} p_{iz} \chi(\epsilon)$  qui est symétrique par rapport à  $\theta = 0$ .

La figure 2.12 montre le transfert maximal d'impulsion  $\Delta p_{y,max} = \max(p_{fy} - p_{iy})$  où  $p_{fy}$  est l'impulsion après interaction, obtenue par le calcul exact (courbe noire) et celui obtenu dans le cas perturbatif. Pour le cas aligné ( $k_{iy} = 0$ ) le transfert d'impulsion maximale est plus grand dans le cas perturbatif que dans le cas exact. Mais dès qu'on se désaligne plus de  $\sim G_y$  alors c'est le calcul exact qui donne le plus grand transfert. En examinant la trajectoire qui correspond au transfert extrême dans le cas exact, on s'aperçoit qu'il s'agit d'un renversement complet d'impulsion horizontale, c'est-à-dire  $\Delta p_{iy,extreme} = -2p_{iy,extreme}$  (courbe en traits pointillés de la figure 2.12). Cette trajectoire impacte l'équipotentielle à  $d_y/4$  où la dérivée en ce point (pour  $\beta \ll 1$ ) est  $\frac{\beta}{\alpha} G_y$ . Ceci correspond à une impulsion initiale de  $p_{iy,extreme} = p_{iz} \frac{\beta}{\alpha} G_y$ . En réinjectant dans le transfert d'impulsion extrême, on trouve:

$$\Delta p_{iy,extreme} = -2p_{iz} \frac{\beta}{\alpha} G_y$$

Cette relation est en accord avec la valeur extrême ( $\chi = 1$ ) de la prévision perturbative. Nous verrons dans la section 2.2.4 que l'asymétrie du transfert d'impulsion maximale du calcul exact est liée au principe de renversement du temps.

### 2.2.3 Approche optique géométrique

Le modèle classique a considéré l'atome incident comme un point matériel de masse  $m$ . Nous souhaitons voir désormais l'atome comme une onde plane similaire à un rayon lumineux en optique géométrique. L'idée principale de cette partie est de montrer qu'en faisant interférer les rayons lumineux on peut déduire des propriétés importantes du potentiel d'interaction.

Dans la suite nous nous concentrerons sur la partie centrale de la diffraction soit pour les ordres 0, 1 et -1 et pour simplifier nous faisons l'hypothèse que l'atome arrive en incidence normale ( $\Gamma = 0$ ). L'intensité diffractée proche de l'ordre spéculaire ( $n=0$ ) est dominée par les parties plates de l'équipotentielle  $\xi(y)$  tel que  $d\xi(y)/dy = 0$ . La différence de phase entre 2 rayons réfléchis à  $y_1$  et  $y_2$  est donnée par

$$\alpha_2 - \alpha_1 = nG_y(y_2 - y_1) + 2k_{iz}(\xi(y_2) - \xi(y_1))$$

Le terme  $nG_y(y_2 - y_1)$  exprime la quantification de l'échange de moment par le vecteur  $G_y$  du réseau réciproque. Nous avons supposé que  $k_{fz} \approx k_{iz}$  et négligé la dépendance de la fonction de corrugation avec l'énergie  $E_{iz}$ . L'intensité diffractée s'obtient en faisant interférer les différents rayons au sein de la maille

$$R_n = \left| \sum_p A_p e^{i\alpha_p} \right|^2$$

où la somme est limitée aux parties plates du potentiel. Dans la suite nous prendrons la section efficace  $A_p = |d^2\xi/dy^2| = 1$  pour simplifier la discussion.

Dans le cas du LiF(100) le long de la direction  $\langle 110 \rangle$ , l'oscillation des ordres de diffraction avec une période  $k_{iz} \approx 11.5\text{\AA}^{-1}$  et le fait que les ordres 1 et -1 oscillent en opposition de phase avec l'ordre 0, peut s'expliquer avec un modèle d'interférences à 3 rayons. Sur la Fig.2.13(a) est représenté l'équipotentielle à 0.12eV du LiF dans la direction  $\langle 110 \rangle$  ainsi que 3 points où se reflètent les ondes sur l'équipotentielle. Sur la Fig.2.13(b) nous avons tracé l'intensité  $R = |e^{i\alpha_1} + e^{i\alpha_2} + e^{i\alpha_3}|^2$  sous la forme d'une carte de diffraction. Les ordres de diffraction oscillent avec une période  $k_{iz} = \pi/\Delta$  ( $\Delta$  est la différence de hauteur entre les points (1) et (2)) et les ordres pairs oscillent en opposition de phase par rapport aux ordres impairs. Ceci peut se comprendre en considérant l'interférence des rayons (1) et (2). Nous avons  $\alpha_2 - \alpha_1 = nG_y \frac{L_y}{2} + 2k_{iz}\Delta = n\pi + 2k_{iz}\Delta$  car  $G_y = 2\pi/L_y$ . Les 2 ondes interfèrent constructivement lorsque  $\alpha_2 - \alpha_1 = 2\pi j$  avec  $j$  entier soit lorsque  $n\pi + 2k_{iz}\Delta = 2\pi j$ .

Ainsi, l'ordre  $n = 0$  oscille avec une période  $k_{iz} = \pi/\Delta$  et les ordres 1 et -1 oscillent toujours en opposition de phase car ils sont décalés de  $\pi$  (ou  $-\pi$ ). Pour résumer, l'oscillation en  $k_{iz}$  des ordres de diffraction est liée à la profondeur de l'équipotentielle (ici  $\Delta = \pi/11.5 =$

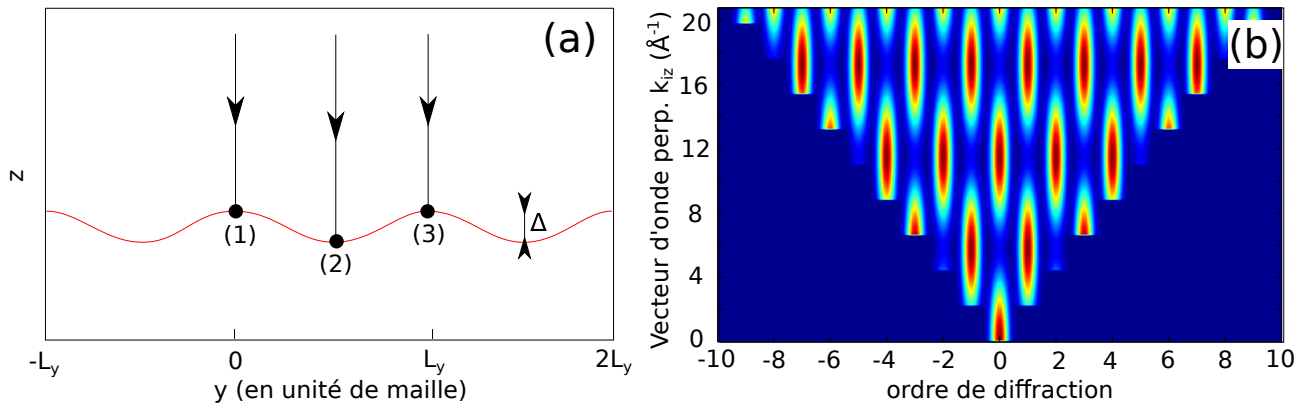


Figure 2.13: (a) Schéma de la fonction de corrugation du LiF dans la direction  $\langle 110 \rangle$  montrant les 3 rayons qui interfèrent au sein d'une maille élémentaire et (b) carte de diffraction reconstruite en considérant ces 3 rayons.

$0.27\text{\AA}$ ) et les ordres pairs et impairs oscillent en opposition de phase car le point (2) se situe à la moitié de la maille, à  $L_y/2$ . Quant aux interférences entre (1) et (3) elles définissent simplement la quantification de Bragg entre mailles.

Ce modèle très simple vise essentiellement à tirer profit des symétries du potentiel (profondeur de puits et position du puits dans la maille) et se limite à la partie centrale (proche de  $n = 0$ ) de la carte de diffraction. L'idée sous-jacente (les intégrales de chemins de Feynman) se généralisent pour l'ensemble des ordres de diffraction. C'est cette approche qui est utilisée par le groupe de H. Winter [36] basé sur la référence [37].

## 2.2.4 Modèles semi-classiques

Notre problème est de trouver une méthode pour calculer la diffraction sur un potentiel sinusoïdal évanescent présenté dans le calcul classique précédent. Dans l'approche semi-classique qui suit ainsi que dans le calcul quantique on traite le projectile incident dans son état fondamental sans tenir compte de sa structure interne. Les aspects relatifs au spin, à l'excitation électronique, rotationnel et vibrationnel (dans le cas des molécules) ne sont pas pris en compte. Comme dans la plupart des cas on travaille avec des faisceaux d'atomes d'hélium neutres, les seules interactions à prendre en compte sont la répulsion coulombienne des nuages électroniques et la polarisabilité de l'atome incident.

Parmi les nombreux modèles semi-classiques pour expliquer la diffraction atomique, l'approximation eikonale, couplée au modèle du Hard Corrugated Wall (HCW) a retenu l'attention grâce à sa simplicité. Par exemple, Garibaldi et al. [38] ont modélisé l'interaction entre un atome d'hélium et une surface de LiF en remplaçant la surface par un mur dur. L'intensité diffractée est ensuite calculée analytiquement en résolvant l'équation de Schrödinger en imposant la nullité de

la fonction d'onde sur le mur dur. D'autres modèles [39, 40, 41] se sont développés par la suite afin de relaxer la contrainte de mur dur en considérant une interaction douce avec la surface. Plus récemment et dans un autre contexte, Henkel et al. [33] ont obtenu une formule analytique pour la diffraction en incidence normale et oblique. Nous allons détailler ce modèle et montrer qu'il ne vérifie pas la condition de réciprocité (renversement du temps) mise en évidence dans la Ref.[42].

Nous nous plaçons dans l'approximation de canalisation axiale qui réduit le potentiel 3D à un potentiel 2D dans le plan  $(y,z)$ . L'interaction entre l'atome et la surface est modélisée par un potentiel de type Lennard-Jones et Devonshire:  $V(y, z) = V_0(z)(1 + V_1(y, z))$  avec  $V_0(z) = D_0 e^{-2\alpha z}$  et  $V_1(y, z) = 2\beta \cos(G_y y)$ . On suppose  $\beta \ll 1$  afin de traiter  $V_1$  comme une perturbation. En suivant [40], la fonction d'onde 2D  $\psi(y, z)$  est solution de l'équation différentielle unidimensionnelle découplée

$$-\frac{d^2}{dz^2}\psi(y, z) + \frac{2m}{\hbar^2}V(y, z)\psi(y, z) = k_{iz}^2\psi(y, z)$$

Nous avons fait l'approximation que  $k_{fz}$  varie peu avec  $G_y$ , soit que  $k_{fz} \approx k_{iz}$ . La solution dans la région asymptotique est donnée par

$$\psi_\infty(y, z) = e^{ik_{iy}y - ik_{iz}z} + \sum_n A_n e^{i(k_{iy} + nG_y)y + ik_{fz}z}$$

avec  $A_n = \frac{1}{d_y} \int_0^{d_y} e^{-inG_y y + in} dy$  l'amplitude de diffraction de l'ordre  $n$ . Dans l'approximation eikonale, l'amplitude de diffraction n'est rien d'autre que la transformée de Fourier d'un facteur de phase  $\eta$ , en analogie avec la diffraction de Fourier sur un réseau de phase en optique. Généralement la phase  $\eta$  est évaluée dans l'approximation WKB (Wentzel-Kramers-Brillouin) et requiert une attention particulière de raccordement aux niveaux des points tournants (angles de rainbow). L'idée élégante de Henkel et al. [33] est de calculer le déphasage en résolvant l'action classique le long de la trajectoire non perturbée pour laquelle  $\beta = 0$ . Le déphasage dû à l'interaction avec le potentiel est donné, à l'ordre 1 de la théorie des perturbation, par

$$\eta = \frac{1}{\hbar} \int L(r_0(t)) dt$$

où  $L$  est le lagrangien de la trajectoire non perturbée  $r_0(t)$  associé à la partie non corruguée  $V_0(z)$  du potentiel. Le déphasage s'exprime comme [33]

$$\eta = -2\beta \frac{k_{iz}}{\alpha} \chi \left( \frac{G_y}{\alpha} \tan \theta_i \right) \cos(G_y y)$$

où  $\chi$  est le facteur d'obliquité rencontré dans la partie 2.2.2 défini par  $\chi(\epsilon) = \frac{\pi\epsilon/2}{\sinh(\pi\epsilon/2)}$  et  $\theta_i = \arctan\left(\frac{k_{iy}}{k_{iz}}\right)$  l'angle oblique d'incidence. Nous avons omis dans l'expression du déphasage

les termes ne contribuant pas à l'intégrale  $A_n$ . L'expression du déphasage est directement lié au transfert de moment classique évalué dans la section 2.2.2. Des expressions similaires pour le transfert de moment sont données dans les Ref.[43, 44]. Le lien avec le modèle de mur dur (HCW) est explicite avec la fonction de corrugation  $\xi(y) = \frac{1}{2\alpha} \ln(1 + 2\beta \cos(G_y y)) \approx \frac{\beta}{\alpha} \cos(G_y y)$ . Le déphasage peut ainsi se réécrire en fonction de la fonction de corrugation

$$\eta = -2k_{iz}\xi(y)\chi\left(\frac{G_y}{\alpha}\tan\theta_i\right) \quad (2.8)$$

Le déphasage dû à la corrugation est incorporé dans  $\eta$  par le terme  $2k_{iz}\xi(y)$  où le facteur 2 tient compte de l'onde incidente et réfléchi sur l'équipotentielle. La dépendance azimutale du déphasage est comprise dans le facteur d'obliquité. Cette écriture du déphasage donnée en 2.8 peut ne pas être valable pour des potentiels plus compliqués (i.e. non sinusoïdal). Dans ce cas la résolution numérique des équations d'Hamilton est nécessaire.

Finalement, l'intensité d'un ordre  $n$  de diffraction est donnée par

$$I_n = \frac{k_{fz}}{k_{iz}} |A_n|^2 = \frac{k_{fz}}{k_{iz}} J_n^2 \left( 2 \frac{\beta}{\alpha} k_{iz} \chi \left( \frac{G_y}{\alpha} \tan\theta_i \right) \right) \quad (2.9)$$

où  $J_n$  est la fonction de Bessel de première espèce d'ordre  $n$  et  $\frac{k_{fz}}{k_{iz}}$  est le facteur géométrique de normalisation de la fonction d'onde. L'eq.2.9 est le résultat obtenu par Henkel et al. Dans la suite nous allons montrer que pour un grand angle d'incidence oblique  $\theta_i$ , l'Eq.2.9 reproduit bien les données expérimentales, à condition d'introduire le principe de réciprocité.

### Principe de réciprocité

Ce principe dit la chose suivante: "la probabilité d'un atome en incidence normale ( $\theta = 0$ ) ressortant dans l'ordre  $n$  à  $\theta_n$  est égale à la probabilité d'un atome en incidence oblique avec un angle  $\theta_n$  et ressortant dans l'ordre 0". Ceci est le principe de réciprocité exprimé dans l'espace réel. Dans l'espace réciproque cela donne: " la probabilité d'un atome arrivant en incidence oblique avec le vecteur d'onde  $\vec{k}_i = (k_{iz}, nG_y)$  est égale à la probabilité de l'atome arrivant en incidence normale avec le vecteur d'onde  $\vec{k}_i = (\sqrt{k_{iz}^2 + n^2 G_y^2}, 0)$ . En effet, l'énergie  $E_{yz} = \frac{\hbar k_{iy}^2}{2m} + \frac{\hbar k_{iz}^2}{2m}$  doit être conservée pour remplir le principe de réciprocité. Notons que dans l'espace réel l'angle  $\theta_n$  inclut par construction la conservation de l'énergie  $E_{yz}$ .

Sur la figure 2.14 nous expliquons le principe de réciprocité pour l'ordre de diffraction  $n = -3$  (avec un désalignement de  $3G_y$ ) dans l'espace réciproque et l'espace réel. Le principe de réciprocité nous dit que les chemins bleus et oranges sur la figure donne la même intensité diffractée pour l'ordre  $n = -3$ . En effet, le demi cercle noir correspond au cas désaligné de

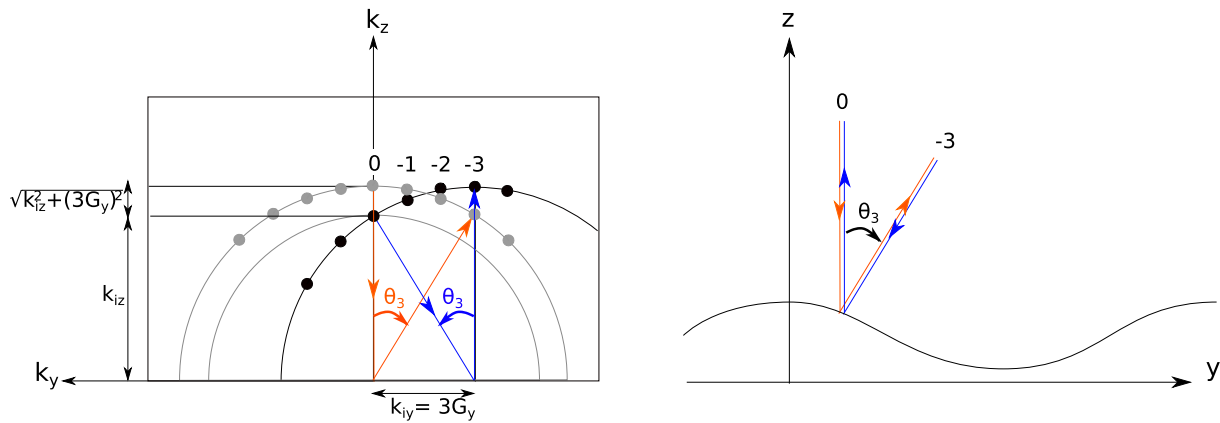


Figure 2.14: Schéma du principe de réciprocité pour un désalignement de 3 ordres de diffraction. À gauche: dans l'espace réciproque. À droite: dans l'espace réel.

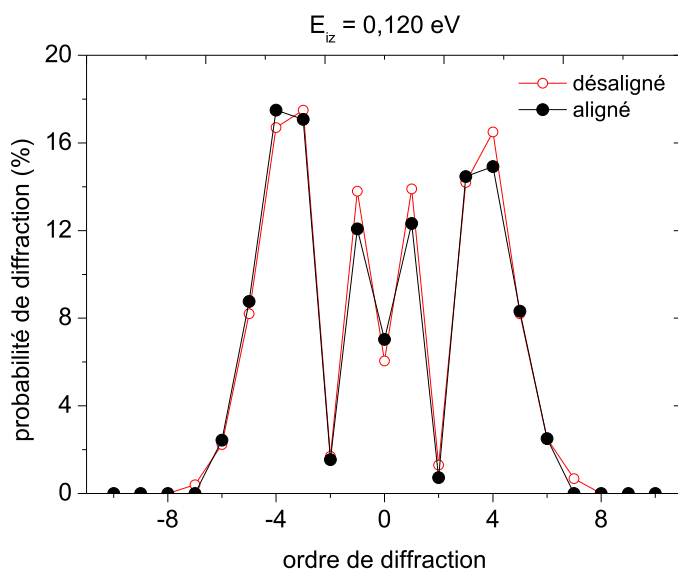


Figure 2.15: Vérification expérimentale du principe de réciprocité:  $P_{0 \rightarrow m} = P_{m \rightarrow 0}$ . En noir le faisceau est en incidence normale avec  $E_{\perp} = E_{iz} = 0,120 \text{ eV}$ . En rouge les faisceaux sont en incidence obliques correspondant à un ordre de diffraction  $k_{iy} = nG_y$  où l'angle d'incidence  $\phi$  est choisi pour que  $E_{iz} + \frac{n^2 G_y^2}{2m} = 0,120 \text{ eV}$ .

$3G_y$ , le petit demi cercle gris au cas aligné sans correction de l'énergie et le grand cercle gris au cas aligné en tenant compte de la correction de l'énergie ( $\frac{(nG_y)^2}{2m}$ ).

On peut se demander si l'expérience vérifie le principe de réciprocité. En effet, lors de la diffraction en incidence rasante l'atome peut interagir avec des centaines d'atomes de la surface et la cohérence de l'onde doit être maintenue pendant ce trajet. Que se passe-t-il lorsque l'atome arrive en incidence oblique? Ce travail a été effectué dans la référence [42] et montre que l'expérience vérifie bien le principe de réciprocité. Nous illustrons dans la suite le principe de réciprocité pour  $E_{iz} = 0,120 \text{ eV}$ .

On vérifie sur la figure 2.15 le principe de réciprocité. Les cercles ouverts rouges correspondent à des clichés de diffraction expérimentaux pour une énergie perpendiculaire incidente  $E_{iz} = 0,120 \text{ eV}$  avec un désalignement  $-10G_y, -9G_y, \dots, 9G_y, 10G_y$  et on a relevé l'intensité des ordres  $-10, -9, \dots, 9, 10$  correspondant. Les cercles pleins noirs sont les ordres de diffractions  $-10, -9, \dots, 9, 10$  obtenus dans le cas aligné avec une énergie  $E_{iz} + \frac{(-10G_y)^2}{2m}, E_{iz} + \frac{(-9G_y)^2}{2m}, \dots, E_{iz} + \frac{(9G_y)^2}{2m}, E_{iz} + \frac{(10G_y)^2}{2m}$ . Le principe de réciprocité montre que la carte de diffraction (Fig.2.6)

obtenue dans le cas aligné peut être reconstruite à partir du cas désaligné (avec un désalignement égal à un multiple de  $G_y$ ).

Nous venons de montrer que le principe de réciprocité est une propriété importante de la diffraction en incidence oblique. Le principe de réciprocité peut être inséré dans l'équation 2.9 de façon empirique [45] en remplaçant  $2k_{iz}$  par  $(k_{iz} + k_{fz})/2$  et  $k_{iy}$  par  $(k_{iy} + k_{fy})/2$ . Nous obtenons la nouvelle expression

$$I_n = \frac{k_{fz}}{k_{iz}} J_n^2 \left( \frac{\beta}{\alpha} (k_{iz} + k_{fz}) \chi \left( \frac{G_y}{\alpha} \frac{k_{iy} + k_{fy}}{k_{iz} + k_{fz}} \right) \right) \quad (2.10)$$

qui est symétrique par échange des indices "i" et "f" comme stipulé par le principe de réciprocité. Nous rappelons que  $k_{fy} = k_{iy} + nG_y$  et  $k_{fz} = \sqrt{k_{iz}^2 - 2nG_y k_{iy} - n^2 G_y^2}$  sont les vecteurs d'onde parallèle et perpendiculaire pour l'onde sortante.

### Diffraction en incidence normale ( $\Gamma = 0$ )

En incidence normale  $k_{iy} = 0$  et l'Eq.2.10 devient

$$I_n = \frac{k_{fz}}{k_{iz}} J_n^2 \left( \frac{\beta}{\alpha} (k_{iz} + k_{fz}) \chi \left( \frac{G_y}{\alpha} \frac{k_{fz}}{k_{iz} + k_{fz}} \right) \right)$$

avec  $k_{fz} = \sqrt{k_{iz}^2 - n^2 G_y^2}$ . L'expression obtenue par Garibaldi et al. [38] diffère par le facteur d'obliquité. Ces auteurs ont obtenu:

$$I_n = \frac{k_{fz}}{k_{iz}} J_n^2 (h_0 (k_{iz} + k_{fz})) \quad (2.11)$$

avec  $h_0 = \frac{\beta}{\alpha}$  l'amplitude de corrugation. Nous sommes dès lors tenté de dire que  $\chi \approx 1$ . Pour vérifier cette hypothèse nous avons tracé sur la Fig.2.16 le facteur d'obliquité  $\chi$  pour  $n \in \mathbb{R}$ .

Il est clair, d'après la Fig.2.16, que l'approximation  $\chi \approx 1$  est bien vérifiée pour le cas de la surface de LiF. La comparaison théorie semi-classique et expérience est présentée sur la Fig.2.17.

On remarque que l'accord est très bon. D'une part les oscillations des ordres sont très bien reproduites par le calcul. D'autre part, l'angle de rainbow (lignes pointillées) est en parfait accord entre l'expérience et la théorie. Le bon accord entre la théorie et l'expérience suggère également que l'amplitude de corrugation  $h_0$  varie peu avec l'énergie perpendiculaire incidente [36].

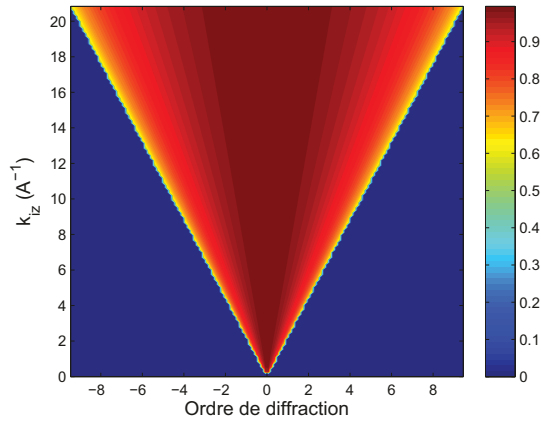


Figure 2.16: Facteur d'obliquité  $\chi$  tracé selon le vecteur d'onde perpendiculaire  $k_{iz}$  et l'ordre de diffraction.

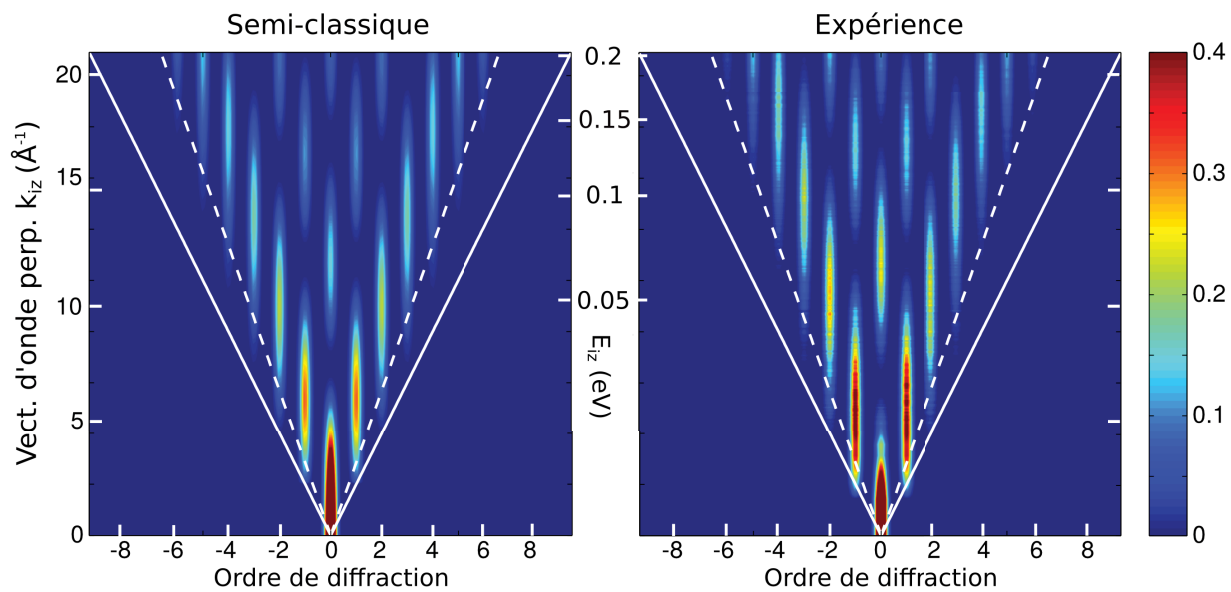


Figure 2.17: Comparaison théorie semi-classique (Eq.2.11) et données expérimentales. L'échelle en énergie perpendiculaire est donnée au milieu de la figure. Les traits pointillés correspondent à l'angle de rainbow donné par l'étude classique du potentiel. Les traits pleins sont les seuils d'ouverture des ordres de diffraction.

### Diffraction en incidence oblique ( $\Gamma \neq 0$ )

Nous voulons maintenant étudier le comportement des faisceaux diffractés au voisinage d'une canalisation ( $\langle 110 \rangle$  du LiF pour reprendre notre exemple). On se place à une énergie totale constante  $E_0 = 460$  eV et à un angle incident constant  $\phi_{in} = 0.93^\circ$ . Ceci correspond à un vecteur d'onde perpendiculaire incident  $k_{iz} = 15.3$  ( $\text{\AA}^{-1}$ ).

Sur la figure 2.18 on compare l'expérience, l'approche semi-classique, le résultat de Henkel et al. ainsi qu'un calcul de diffraction quantique. Encore une fois l'accord est remarquable entre l'expérience et le calcul semi-classique. On a tracé en pointillé le transfert d'impulsion maximal obtenu de façon classique (voir Fig.2.12). On a indiqué également la position du rainbow qui correspond à  $k_{iy} = 4G_y$  en accord avec la position du rainbow dans le cas aligné (pour  $k_{iz} = 15.3$  ( $\text{\AA}^{-1}$ ) le rainbow est à  $k_{iy} \approx 4G_y$  sur la figure 2.17).



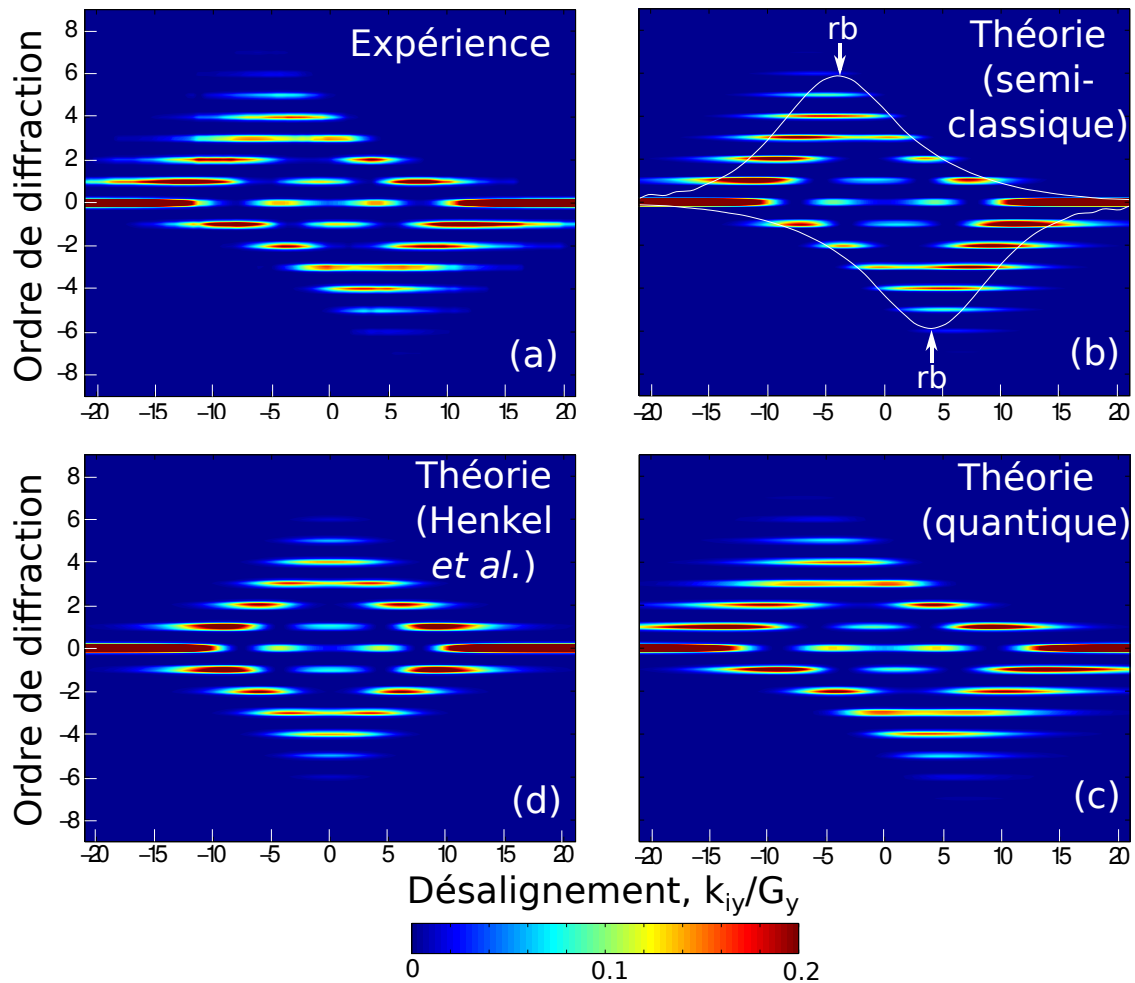


Figure 2.18: (a) Carte de diffraction azimutale (expérience). (b) Résultat du calcul semi-classique (Eq.2.10). (c) Calcul théorique proposé par Henkel et al. d’après l’Eq.2.9. (d) Calcul quantique en utilisant les équations couplées (voir section 2.2.6). Sur le panneau (b) les traits pointillés correspondent au transfert de moment maximal (voir Fig.2.12) calculé par les équations classique. Les flèches annotées “rb” donnent les positions de l’angle de rainbow obtenu classiquement.

## 2.2.5 Arc-en-ciel et Arc-en-ciel surnuméraire

Nous avons abordé dans les parties précédentes l’angle de rainbow, en analogie avec la diffraction de la lumière dans les gouttes d’eau. Il s’agit de l’angle maximal de déflexion donné par la pente la plus forte de l’équipotentielle. Il existe en optique le phénomène de supernumerary rainbows qui sont d’autres arc-en-ciel apparaissant à des angles de déflexion plus petit que l’arc-en-ciel principal. Historiquement il s’agit de l’observation du caractère ondulatoire de la lumière expliqué par Thomas Young en 1804. D’où proviennent ces supernumerary rainbows? Si on suit l’approche de Feynman des intégrales de chemin, on apprend que la diffraction sur notre potentiel résulte de l’interférence de chemins dans la maille (facteur de forme) et entre les mailles (facteur de phase ou formule de Bragg). De sorte que la diffraction finale est un produit de la diffraction d’un réseau de  $N$  mailles par la diffraction d’une maille, en analogie

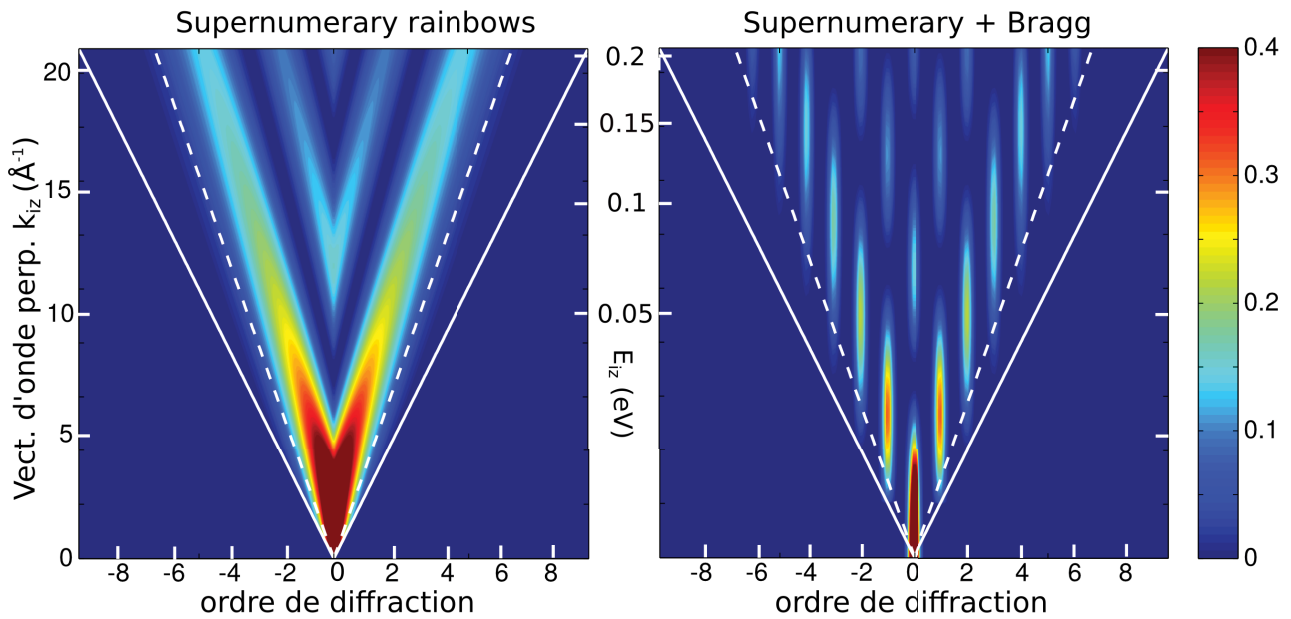


Figure 2.19: Carte de diffraction théorique (calcul semi-classique) montrant à gauche l'enveloppe des pics de Bragg (Supernumerary Rainbows). On a reproduit à droite la carte de diffraction théorique de la Fig. 2.17.

avec l'optique. Les supernumerary rainbows représentent l'enveloppe des pics des Bragg.

Pour obtenir l'enveloppe il suffit de considérer  $n \in \mathbb{R}$  dans la formule de Bessel. Nous présentons le résultat sur la figure 2.19.

Comme les arc-en-ciel (principaux et surnuméraires) correspondent à des interférences au sein de la maille, ils restent observable même lorsque la résolution angulaire diminue au point que la cohérence transverse devient inférieure à la maille  $d_y$ , c'est dire lorsque les pics de Bragg disparaissent.

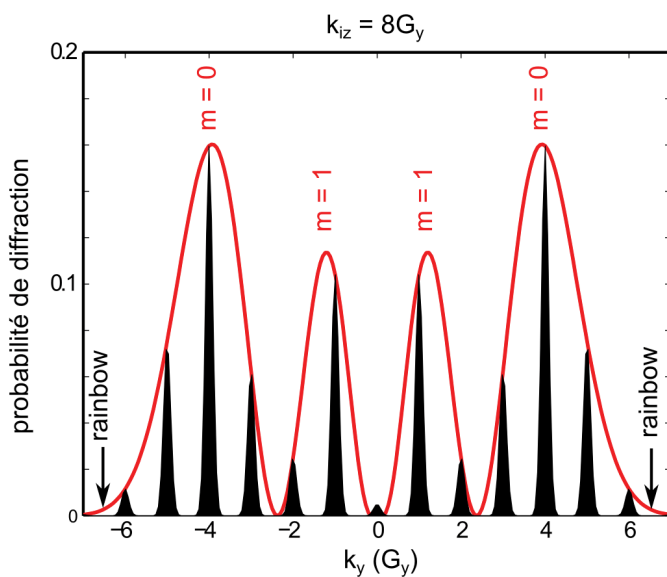


Figure 2.20: Coupe à énergie incidente constante ( $k_{iz} = 8G_y$ ) ou on montre l'enveloppe des pics de Bragg. L'indice "m" repère un supernumerary rainbow et correspond aux zéros de la fonction de Bessel.

Sur la figure 2.20 on montre une coupe de la carte de diffraction à  $k_{iz} = 8G_y$  où on a superposé les pics de Bragg aux supernumerary rainbows pour rendre évident que les supernumerary forment l'enveloppe des pics de Bragg. On a indiqué également la position du rainbow qui vaut  $k_y = 6.5G_y$  dans ce cas. A l'extrême l'arc-en-ciel principal est toujours observable

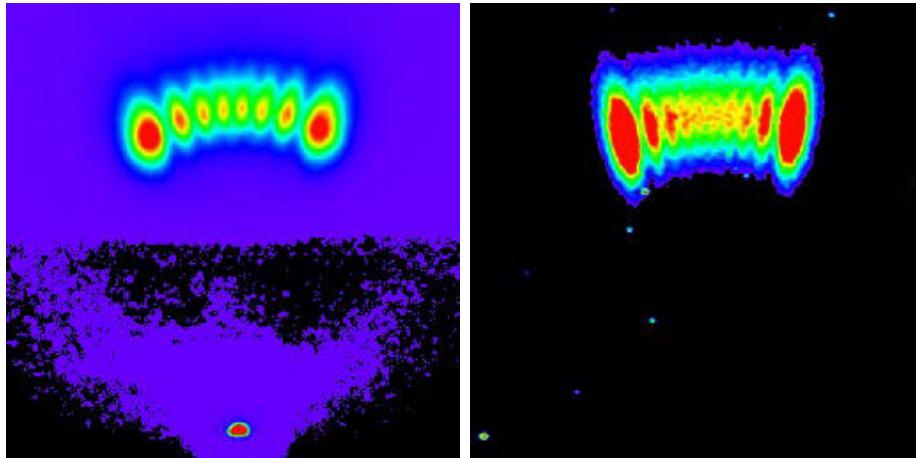


Figure 2.21: Image obtenue avec des atomes de Néon de 2700 eV ou d'Argon de 700 eV sur un cristal de LiF, soit des longueurs d'onde de l'ordre de 0.1 pm. Sur cette image, on ne résout pas les pics de Bragg mais les arcs en ciel surnuméraires sont clairement visibles.

car les trajectoires associées sont localisées de part et d'autre du point d'inflexion de sorte que, même avec une cohérence transverse qui tends vers zero, l'arc-en-ciel reste présent. En résumé, l'observation des supernumerary rainbows nécessite une cohérence transverse du faisceau plus faible que celle nécessaire à l'observation des pics de Bragg. En pratique ces structures sont observables à plus haute énergie et/ou avec un projectile plus lourd tel que le Néon ou l'Argon (figure 2.21).

## 2.2.6 Diffraction quantique

Le grand mérite de l'approche semi-classique est de donner une expression analytique des ordres diffractés tout en conservant un très bon accord avec l'expérience. Cependant cette approche perturbative suppose que l'amplitude de corrugation de l'équipotentielle est petite pour être traitée comme une perturbation. Que voulons nous dire par petite? Nous voulons dire que si l'amplitude de corrugation devient trop grande alors il est possible d'avoir plusieurs rebonds dans l'équipotentielle. Du point de vue classique, l'atome, avant de ressortir de l'équipotentielle, va effectuer plusieurs collisions avec l'équipotentielle. Il est difficile de dire quelle est la valeur limite de l'amplitude de corrugation donnant une seule collision. Cela dépend beaucoup de la forme de l'équipotentielle. Pour LiF dans la direction  $\langle 110 \rangle$  l'amplitude de corrugation est de  $0.33 \text{ \AA}$  (top to bottom) et l'atome (avec une énergie perpendiculaire  $< 1\text{eV}$ ) effectue une seule collision sur l'équipotentielle. En revanche, pour GaAs dans la phase  $\beta_2(2 \times 4)$  et la direction  $\langle 1 - 10 \rangle$  l'amplitude de corrugation est de  $3.4 \text{ \AA}$  soit 10 fois plus grande que pour LiF. Dans ce dernier cas, l'atome peut effectuer jusqu'à 3 collisions dans l'équipotentielle toujours pour une énergie perpendiculaire  $< 1 \text{ eV}$ . Cette discussion sera reprise dans le Chap.5.

### Solutions stationnaires: équations couplées

Ces remarques montrent que l'on ne peut plus traiter des surfaces avec une corrugation forte avec le modèle perturbatif et il est nécessaire de résoudre le problème quantique proprement. Quantiquement, il s'agit de trouver la fonction d'onde  $\psi(y, z)$ , solution de l'équation de Schrodinger stationnaire

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) + V_{2D}(y, z)\psi = E_{2D}\psi$$

avec

$$V_{2D}(y, z) = \frac{1}{d_x} \int_0^{d_x} V(x, y, z) dx$$

où nous avons fait l'approximation de canalisation axiale c'est-à-dire remplacé le potentiel 3D  $V(x, y, z)$  par sa moyenne 2D sur une période  $d_x$  le long de la direction rapide (x). L'énergie  $E_{2D} = \frac{\hbar^2 k_y^2}{2m} + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m}$  est l'énergie du mouvement dans le plan (y,z), plan perpendiculaire à la direction de quantification (x). La surface étant périodique le long de y, la fonction d'onde  $\psi(y, z)$  est recherchée comme une fonction de Bloch

$$\psi(y, z) = \sum_{j=-N/2}^{N/2} f_j(z) \frac{1}{\sqrt{L_y}} e^{ijG_y y}$$

avec  $G_y = \frac{2\pi}{L_y}$  et N le nombre maximal de vecteur de réseau réciproque, typiquement  $N = 50$ . En injectant cette expression dans l'équation de Schrödinger on obtient le système d'équations

couplées:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial z^2} + W(z) \right] F(z) = 0 \quad (2.12)$$

où  $F(z)$  est un vecteur colonne d'éléments  $f_j(z)$  [46] et la matrice de couplage  $W(z)$  est définie par

$$W_{j'j}(z) = \left[ \frac{(jG_y)^2}{2m} - E_{2D} \right] \delta_{j'j} + \frac{1}{L_y} \int_0^{L_y} V_{2D}(y, z) e^{i(j-j')G_y y} dy$$

Le système d'équations couplées 2.12 est résolu par la méthode de Numerov-Fox-Goodwin [47] pour extraire la matrice de diffusion. En résumé, on propage  $N$  conditions initiales  $F(z_i)$  linéairement indépendantes à partir d'une hauteur  $z_i$  proche de la surface jusqu'à  $z_f$  loin de la surface. En imposant aux solutions propagées la forme asymptotique  $e^{ijG_y}/\sqrt{L_y}$  on extrait la matrice de diffusion  $S$  à partir de l'équation matricielle

$$AF(z_f) = k^{-1/2} \left[ \begin{pmatrix} e^{-ikz} & \\ & 0 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} e^{ikz} & 0 \\ 0 & e^{-kz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S_{oo} \\ S_{co} \end{pmatrix} \right]$$

avec  $A$  une matrice  $N \times N$ ,  $k^{-1/2}$  une matrice diagonale  $N \times N$  d'éléments  $k_j = \sqrt{|2mE_{2D} - (jG_y)^2|}$ . Les matrices  $e^{-ikz}$  et  $e^{ikz}$  ont pour taille  $N_o \times N_o$  avec  $N_o$  le nombre de canaux ouverts. La matrice diagonale  $e^{-kz}$  est de dimension  $N_c \times N_c$  où  $N_c = N - N_o$  est le nombre de canaux de diffraction fermés. Un canal  $j$  de diffraction est ouvert si  $E_{2D} - (jG_y)^2/2m > 0$  et fermé si  $E_{2D} - (jG_y)^2/2m < 0$ . Les intensités  $I_n$  de diffraction sont données par

$$I_n = |(S_{oo})_{n0}|^2$$

### Solutions dépendant du temps: propagation de paquet d'ondes

La méthode de propagation de paquets d'ondes repose sur la résolution de l'équation de Schrodinger dépendant du temps

$$i \frac{\partial \Psi(y, z, t)}{\partial t} = \left( -\frac{1}{2m} \frac{\partial^2}{\partial y^2} - \frac{1}{2m} \frac{\partial^2}{\partial z^2} + V_{2D}(y, z) + V_{abs}(z) \right) \Psi(y, z, t)$$

où  $V_{abs}$  est un potentiel d'absorption ad-hoc placé dans la partie asymptotique (sans interférence avec le potentiel de la surface) permettant d'éviter les réflexion de "bord de boîte". Cela permet d'éviter de calculer la fonction d'onde à des distances trop grandes ce qui augmenterait

considérablement le temps de calcul. Le potentiel d'absorption est donné par

$$V_{abs}(z) = \begin{cases} -iC_1(z - C_2)^2 & , z \geq C_2 \\ 0 & \text{sinon} \end{cases}$$

avec les valeurs  $C_1 = 10^{-4} a.u.$  et  $C_2 = 20a_0$ .

Nous tirons profit de la périodicité du potentiel  $V_{2D}$  pour exprimer la fonction d'onde comme:

$$\Psi(y, z, t) = e^{ik_y y - ik_y^2 t / 2m} \psi(y, z, t)$$

avec la fonction d'onde  $\psi(y, z, t)$  qui vérifie l'équation

$$i \frac{\partial \psi(y, z, t)}{\partial t} = (T + U) \psi(y, z, t) \quad (2.13)$$

avec l'opérateur d'énergie cinétique  $T = -\frac{1}{2m} \left( \frac{\partial}{\partial y} + ik_y \right)^2 - \frac{k_y^2}{2m} - \frac{1}{2m} \frac{\partial^2}{\partial z^2}$  et  $U = V_{2D}(y, z) + V_{abs}(z)$ . Pour résoudre l'équation 2.13 nous choisissons un paquet d'ondes initialement gaussien  $\psi(y, z, t = 0) = e^{-iv_z m z} e^{-(z-z_0)^2 / \gamma^2}$  à une distance  $z_0$  au dessus de la surface, de vitesse moyenne  $v_z$  et de largeur  $\gamma$ . Les valeurs de  $v_z$  et  $\gamma$  sont choisies de telle sorte à couvrir la gamme énergétique désirée. La fonction d'onde est ensuite propagée en utilisant la méthode de split-operator [48]:

$$\psi(y, z, t + dt) = e^{-iUdt/2} e^{-iTdt} e^{-iUdt/2} \psi(y, z, t)$$

L'action de l'opérateur  $T$  faisant intervenir des dérivées partielles est calculée en passant dans l'espace de Fourier. La fonction d'onde est de nouveau transformée dans l'espace réel par une transformée de Fourier inverse. Les algorithmes FFT (Fast Fourier Transform) rendent cette technique très efficace. Après propagation, dans la région asymptotique, la fonction d'onde est projetée sur la base des vecteurs du réseau réciproque:

$$\psi_\infty(z, t) = e^{ik_y y - ik_y^2 t / 2m} \times \frac{1}{d_y} \int_0^{d_y} e^{-iG_y y} \psi(y, z, t) dy$$

et la fonction d'onde est résolue en énergie par

$$\psi_\infty(y, z, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_0^\infty e^{i\omega t} \psi_\infty(y, z, t) dt$$

Les intensités des ordres de diffraction sont finalement données par le rapport entre le

flux diffusé dans les ordres de diffraction et le flux incident  $J_{in}(\omega)$

$$I_n = \frac{Im[\psi_\infty(z, \omega) \frac{\partial}{\partial z} \psi_\infty(z, \omega)]}{J_{in}(\omega)}$$

### 2.2.7 Validité de l'approximation 2D

Nous avons supposé jusqu'à maintenant que le potentiel 3D de surface pouvait se réduire à un potentiel 2D moyenné. Dans quelles conditions peut-on avoir une diffraction 3D? Il y a en fait 2 paramètres qui permettent de tester l'approximation 2D: l'énergie incidente dans la direction rapide ( $E_{ix}$ ) et la période de la surface.

#### Influence de l'énergie $E_{ix}$

Cette étude a été menée théoriquement dans la référence [49] où la diffraction d'hélium 3 est calculée sur une surface de LiF avec la méthode de paquets d'ondes en utilisant le potentiel 3D de la surface. La diffraction est ensuite comparée à l'approximation 2D de canalisation. Il en ressort deux constatations:

- Pour des énergies  $E_{ix} > 50 eV$  l'approximation de canalisation axiale est bien vérifiée et la diffraction peut donc se calculer avec un potentiel 2D moyenné. Lorsque  $E_{ix} < 20 eV$  alors l'approximation 2D commence à s'écarter du cas 3D et pour  $E_{ix} < 5 eV$  la diffraction est complètement 3D. A ce jours (mars 2014), toutes les expériences de diffraction d'atomes rapides ont été faites expérimentalement avec des énergies  $E_{ix} > 100 eV$  et l'approximation 2D est donc bien applicable.

- Il ressort également de cette étude que les cercles de Laue "super-spéculaires" c'est à dire associé à la perte d'une ou plusieurs unité de moment longitudinal ( $k_{fx} = k_{ix} - nG_x$ ) sont énergétiquement permis mais que le couplage est extrêmement faible. A noter que la faiblesse du couplage peut être estimée à partir du "facteur d'obliquité" définie par C.Henkel et al. [33] et son application aux surfaces[50]. En outre, un plus grand angle de sortie signifie un transfert d'impulsion verticale plus grand. Nous verrons dans la section 2.2.8 sur la dé-cohérence que le transfert d'impulsion est associé au facteur de Debye-Waller qui prédit une atténuation exponentielle de l'intensité diffractée avec le carré du transfert d'impulsion. En pratique, à température ambiante, la diffraction est vite dé-cohérente pour des angles  $\phi_{out} > 2^\circ$ .

#### Influence de la période $d_x$ de la surface

Les surfaces de grandes périodes sont typiquement des surfaces reconstruites ou des sur-

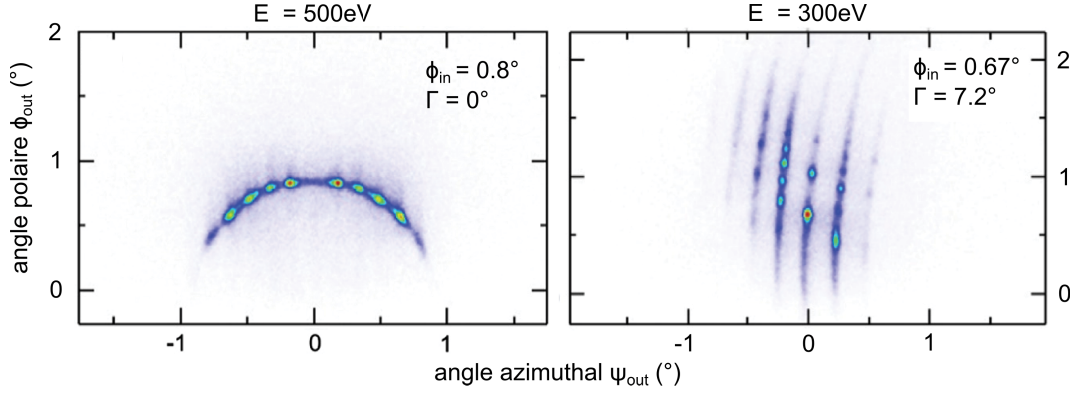


Figure 2.22: Clichés de diffraction pour des atomes d’hydrogène sur une surface de  $Al_2O_3(11\bar{2}0)$ . A gauche: cas aligné ( $\Gamma = 0^\circ$ ). A droite: cas désaligné ( $\Gamma = 7.2^\circ$ ). Figure issue de [51]

faces vicinales. En faisant diffracter H à 300 eV sur une surface de  $Al_2O_3$ , le groupe de H. Winter [51] a montré expérimentalement l’observation de plusieurs cercles de Laue sur une même image de diffraction. L’énergie totale étant  $> 20$  eV, c’est bien la taille de la surface qui joue un rôle ici. Il s’agit d’une surface qui présente une superstructure ( $12 \times 4$ ) dont la maille est formée par les vecteurs  $\vec{a}_1$  et  $\vec{a}_2$  faisant un angle  $\beta = 57.5^\circ$  entre eux et de longueurs  $a_1 = 5.14 \text{ \AA}$  et  $a_2 = 8.24 \text{ \AA}$ . La taille de la superstructure est donc  $61.4 \text{ \AA} \times 33.0 \text{ \AA}$ .

Pourquoi, avec une taille de maille plus grande, la diffraction 3D est-elle plus favorable? La réponse est énergétique. La différence d’énergie perpendiculaire entre l’onde incidente et l’onde diffractée dans un ordre  $(m,n)$  est

$$\Delta E_z = E_{fz} - E_{iz} = - \left[ (mG_x)^2 + (nG_y)^2 + 2mk_{ix}G_x + 2nk_{iy}G_y \right] / 2M$$

où  $G_x$  et  $G_y$  sont les vecteurs du réseau réciproque dans les directions x et y. On a noté  $M$  la masse du projectile pour ne pas confondre avec l’indice m. Pour l’ordre 0 (en y), la perte d’énergie associée à la perte d’une unité ( $G_x$ ) de moment en x, donc associée au passage au cercle de Laue au-dessus du cercle spéculaire ( $m = -1, n = 0$ ) est donnée par

$$\Delta E_z = \frac{2\pi k_{ix}}{M d_x} \quad (2.14)$$

car dans la plupart des cas  $G_x, G_y \ll k_{ix}, k_{iy}$ . L’intensité de diffraction dans les cercles de Laue  $(m,n)$  peut être vue comme le recouvrement entre la fonction d’onde initiale, pondéré par l’élément de couplage avec le potentiel, et la fonction d’onde finale. On comprend que si la différence d’énergie  $\Delta E_z$  est trop grande alors le recouvrement sera très faible (pas de diffraction 3D). Un moyen de réduire le transfert d’énergie perpendiculaire est soit de baisser l’énergie parallèle ( $E_{ix} = \frac{k_{ix}^2}{2M}$ ) soit d’augmenter  $d_x$ .



Le transfert d'énergie perpendiculaire pour  $\Gamma = 0$  sur la figure 2.22 (panneau gauche) est  $\Delta E_z = 0.39 \text{ eV}$  alors que l'énergie perpendiculaire incidente est  $E_{iz} = 0.097 \text{ eV}$ . Le transfert d'énergie à fournir semble trop grand pour peupler d'autres cercles de Laue. En revanche, lorsque la surface est tournée azimuthalement d'un angle  $\Gamma$  alors la longueur  $d_x$  augmente. En effet, un angle  $\Gamma$  revient à considérer une super-maille de taille  $(d_x \sqrt{\mu^2 + \nu^2} \times \frac{d_x}{\sqrt{\mu^2 + \nu^2}})$  avec  $\mu$  et  $\nu$  deux entiers tels que  $\Gamma = \text{Arctan}(\nu/\mu)$  [52]. Pour  $\nu = 1$  et  $\mu = 8$  on a  $\Gamma = 7.1^\circ$  et la formule 2.14 devient

$$\Delta E_z(\Gamma) = \frac{2\pi}{M} \frac{k_{ix}}{d_x \sqrt{\mu^2 + \nu^2}}$$

Pour H à 300eV en incidence à  $\phi_{in} = 0.67^\circ$  on a  $E_{iz} = 0.042 \text{ eV}$  et  $\Delta E_z(\Gamma) = 0.037 \text{ eV}$ . Le transfert d'énergie perpendiculaire étant comparable à l'énergie perpendiculaire incidente, la diffraction 3D est plus favorable. Il est intéressant de voir que tourner la surface permet d'accorder l'énergie  $\Delta E_z(\Gamma)$  à  $E_{iz}$ . Plus intéressant encore cela démontre une cohérence longitudinale de l'onde de matière de l'ordre de  $6d_x \approx 200 \text{ \AA}$  soit 10 fois plus grand que la cohérence transverse.

## 2.2.8 Processus de décohérence

L'observation de la diffraction sur des surfaces pour des atomes avec une énergie de l'ordre du keV est déjà la preuve que les effets de dé-cohérence sont rendus très petits. Nous voulons discuter brièvement de cette situation favorable en détaillant les principales sources de décohérence: l'agitation thermique, l'excitation électronique et les défauts topologiques (ad-atomes, terrasses).

### Agitation thermique

Les modèles semi-classique et quantique que nous avons présentés supposent que les atomes de la surface ne bougent pas par rapport à leur position d'équilibre. Ceci est bien sûr faux en réalité. L'effet de la température a été étudiée pour la diffraction de rayons X par Debye [53] et Waller [54]. Ils ont montré que l'intensité élastique doit être pondérée par le facteur  $e^{-\Delta k^2 \langle z^2 \rangle}$  où  $\Delta k$  est le transfert de moment et  $\langle z^2 \rangle$  le déplacement moyen de l'atome autour de sa position d'équilibre.

Nous voulons montrer au lecteur que le facteur de Debye-Waller est équivalent, pour l'atome incident sur la surface, à échanger du moment sans échanger d'énergie. Ce nouvel éclairage provient des études d'absorption résonante de rayons  $\gamma$  par Mossbauer [55] qui obtint le prix Nobel en 1961 pour l'effet qui porte désormais son nom. L'absorption ou l'émission de rayons  $\gamma$  par un noyau de  $^{57}\text{Fe}$  par exemple, est très différente du cas de l'absorption de photons jaunes de Na sur un atome de Na. En effet, l'écart énergétique entre le premier niveau

excité et le niveau fondamental de l'atome de Fe est de 14.4 keV (seulement de 2.1 eV pour la raie D du Na). Du fait de l'énergie du photon  $\gamma$ , le recul du noyau de Fe lors de l'émission du photon  $\gamma$  ne peut plus être négligé comme dans le cas du Na. L'énergie de recul est donnée par  $E_R = \frac{E_\gamma^2}{2mc^2}$  avec  $m$  la masse du noyau de Fe. Ainsi, un atome de Fe émet un photon avec une énergie  $E_{emis} = \Delta E - E_R$  et absorbe un photon avec une énergie  $E_{abs} = \Delta E + E_R$  ou  $\Delta E$  est l'écart énergétique de la transition considérée. Dès lors, est-il possible à notre noyau de Fe d'absorber un photon  $\gamma$  émis par un autre atome de Fe? Ceci dépend de la largeur de bande du niveau excité. Dans le cas du Fe, la largeur du niveau excité vaut  $4.65 \times 10^{-9}$  eV, or  $E_R = 1.93 \times 10^{-3}$  eV donc les spectres d'émission et d'absorption ne se recouvrent pas, il est donc impossible d'observer l'absorption résonante de photon  $\gamma$  par le noyau de Fe.

En 1958, lorsque Mossbauer présente ses travaux sur l'absorption résonante de  $\gamma$  par le noyau de  $^{191}\text{Ir}$ , la communauté scientifique est prise par surprise. L'idée de Mossbauer fut de placer les sources radioactives dans un cristal pour "discrétiser" l'énergie de recul. Celle-ci étant contrainte de correspondre aux niveaux de vibration de l'oscillateur harmonique local.

Nous voulons montrer dans un cas simple à 1D comment il est possible de transférer de l'impulsion sans transférer d'énergie. Considérons l'atome de surface comme un oscillateur harmonique quantique décrit par la fonction d'onde

$$\phi_n(z) = \left(\frac{\beta^2}{\pi}\right)^{1/4} \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} e^{-\beta^2 z^2/2} H_n(\beta z) ; \beta = \sqrt{m\omega/\hbar}$$

avec  $H_n$  le polynôme de Hermite. L'énergie de l'oscillateur est  $E_n = \hbar\omega(n + 1/2)$  et la pulsation  $\omega$  est reliée à la température de Debye par  $\hbar\omega = k_B T_D$ . La probabilité d'échanger de manière soudaine une impulsion  $\Delta k$  à l'oscillateur sans changer son énergie, c'est-à-dire sans échanger de phonons, est donnée par [56]

$$P_{0 \rightarrow 0}(\Delta k) = \left| \int_{-\infty}^{+\infty} \phi_0^*(z) e^{i\Delta k \cdot z} \phi_0(z) dz \right|^2$$

l'intégrale est analytique:

$$P_{0 \rightarrow 0}(\Delta k) = e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{\Delta k}{\beta}\right)^2} \quad (2.15)$$

Une version (beaucoup) plus élaborée tenant compte des termes de corrélation entre les différents atomes de la surface a été donnée par Glauber [57]. Examinons le résultat 2.15: l'argument de l'exponentielle est  $\frac{\hbar\Delta k^2}{2m\omega}$ . Or pour un oscillateur harmonique, la moyenne de son énergie cinétique est égale à la moitié de son énergie totale dans l'état fondamental:

$$\frac{1}{2}m\omega^2 \langle z^2 \rangle = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2}\hbar\omega\right)$$

soit  $\langle z^2 \rangle = \frac{\hbar}{2m\omega}$ . L'équation 2.15 se réécrit comme

$$P_{0 \rightarrow 0}(\Delta k) = e^{-\Delta k^2 \langle z^2 \rangle} \quad (2.16)$$

qui est identique au facteur de Debye-Waller. Ce résultat suggère qu'au premier ordre (en terme de phonons), la composante inélastique de la diffraction provient du déplacement des atomes de la surface par rapport à leur position d'équilibre. Il s'agit de la situation où l'atome n'échange pas de phonon avec la surface et rebondit sans échanger d'énergie.

L'expression 2.16 décrit le comportement de l'intensité diffractée en fonction de la température. Il suffit en effet de traiter le cas d'un oscillateur harmonique en équilibre avec un réservoir T pour obtenir [58]:

$$\langle z^2 \rangle = \frac{\hbar^2}{2mk_B T_D} \coth\left(\frac{1}{2} \frac{T_D}{T}\right)$$

où  $T_D$  est la température de Debye. Il nous reste maintenant à décrire qualitativement ce qui se passe lorsque l'atome transfère son impulsion en incidence rasante. Pour un angle d'incidence  $\phi_{in} < 1^\circ$ , l'interaction de l'atome avec une rangée de la surface peut être vue comme l'interaction avec N oscillateurs harmoniques où le moment  $\Delta k$  à transférer est partagé par les oscillateurs. Si on suppose que chaque oscillateurs participent de la même façon au transfert de moment, on peut dire que le moment transféré, par oscillateur, est  $\frac{\Delta k}{N}$ . Après N collisions avec les oscillateurs de la surface, le facteur de Debye-Waller devient [59]

$$\left( e^{-\frac{\Delta k^2}{N^2} \langle z^2 \rangle} \right)^N = e^{-\frac{\Delta k^2}{N} \langle z^2 \rangle}$$

Pour des angles d'incidence compris entre 0.1 et  $1^\circ$ , le nombre d'atomes N en jeu pendant la collision varie entre 10 et 100. L'augmentation du facteur de Debye-Waller par le nombre de partenaires de collision en surface permet d'atténuer les effets inélastiques dus aux vibrations thermiques et d'observer des clichés de diffraction à des températures de surface allant jusqu'à  $800^\circ\text{C}$ . Ceci constitue un avantage par rapport à la diffraction d'atomes thermiques où l'angle d'incidence  $> 20^\circ$  ne permet pas l'étude des surfaces à haute température car le nombre d'atomes diffuseurs est au plus de deux et que la contrainte  $\lambda > u_z(T)$  avec  $u_z = \langle z^2 \rangle^{1/2}$  est donc incontournable.

### Excitation électronique

Parmi les effets de dé-cohérence possible, on trouve également le cas où l'atome incident arrache un électron de la surface et/ou interagit avec un exciton. Ce processus dépendra de

la largeur de bande de la surface, c'est-à-dire de l'énergie à fournir pour arracher un électron par exemple. Nous allons discuter du cas d'un isolant ionique (LiF) dont le gap d'énergie est de 12 eV et celui d'un métal (Ag). Dans les 2 cas, on peut s'attendre à de fortes excitations électroniques puisque l'énergie nécessaire pour exciter un électron peut très bien être pompée sur l'énergie totale du projectile qui vaut entre 200 eV et 5 keV.

L'étude des processus de dé-cohérence de proton sur une surface de LiF a été menée dans les Ref [60, 61]. L'idée est de mesurer la perte d'énergie des protons  $H^0$  après interaction avec la surface. Expérimentalement cela nécessite de pulser le faisceau incident et de mesurer le temps d'arrivée des atomes (technique de Time Of Flight (TOF)). La Fig.2.23 montre les différentes composantes d'un cliché de diffraction pour un atome de  $H^0$  à 1 keV en incidence sur une surface de LiF(001) avec un angle de  $\phi_{in} = 1.7^\circ$ . Le panneau (c) de la Fig.2.23 montre

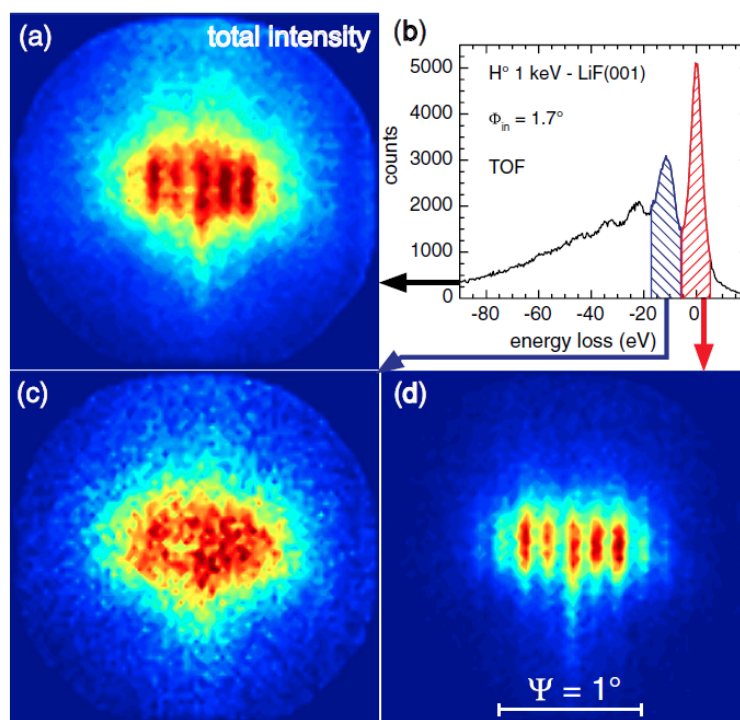


Figure 2.23: Cliché de diffraction (a) pour  $H^0(1 \text{ keV})$  sur une surface de LiF(001) incident avec  $\phi_{in} = 1.7^\circ$ . (b) spectre de perte d'énergie. (c) intensité correspondant à une perte d'énergie de  $\sim 12 \text{ eV}$  et (d) intensité correspondant à une collision élastique. Figure issue de [61].

clairement que pour une perte de  $\sim 12 \text{ eV}$ , correspondant à l'excitation d'un exciton ou de l'émission d'un électron, la diffraction est complètement détruite. En revanche, le pic rouge du panneau (b) correspond à aucune excitation de la surface (diffraction élastique) et montre bien les ordres de Bragg sur le panneau (d). L'atome d'hydrogène n'a pas été choisi au hasard pour cette étude: sa faible masse montre des pics de diffraction bien séparés et sa réactivité est plus grande que celle de l'hélium par exemple. La même expérience conduite dans la Ref.[61] pour un atome d'He montre que l'excitation électronique a peu d'effet sur la diffraction pour des énergies perpendiculaires  $< 1 \text{ eV}$ .

Pour le cas d'un métal comme l'argent par exemple, on pourrait penser que les excitations électroniques sont beaucoup plus favorables du fait de l'absence de bande interdite pour les métaux. Il a été montré à l'inverse dans la Ref.[11] que la diffraction d'He sur Ag(110) est possible avec une perte d'énergie autour de 1 eV pour des atomes d'hélium de 500 eV sous un angle d'incidence  $\phi_{in} = 1^\circ$ . Ces deux études portant sur la dé-cohérence électronique montrent que les effets de dé-cohérence sont petits dans le cadre de la diffraction d'atomes rapides en incidence rasante.

### Défauts de surface

Au cours de l'étude de la diffraction d'hélium sur la surface de GaAs (voir Chap.5) il est devenu clair que la topographie de la surface influence beaucoup le cliché de diffraction observé. Nous avons tiré profit de la chambre MBE (Molecular Beam Epitaxie) qui permet de faire croître des échantillons couches par couches, pour nous rendre compte que, selon le protocole de préparation de la surface, on pouvait observer des images de diffraction très différentes. La Fig.2.24 montre l'exemple de la diffraction d'hélium sur la phase  $\beta_2(2 \times 4)$  de GaAs pour des surfaces préparées de façon différente. Le panneau (a) montre un cercle de Laue où se concentre l'intensité élastique diffractée. Les panneaux (b) et (c) montrent une élongation verticale des

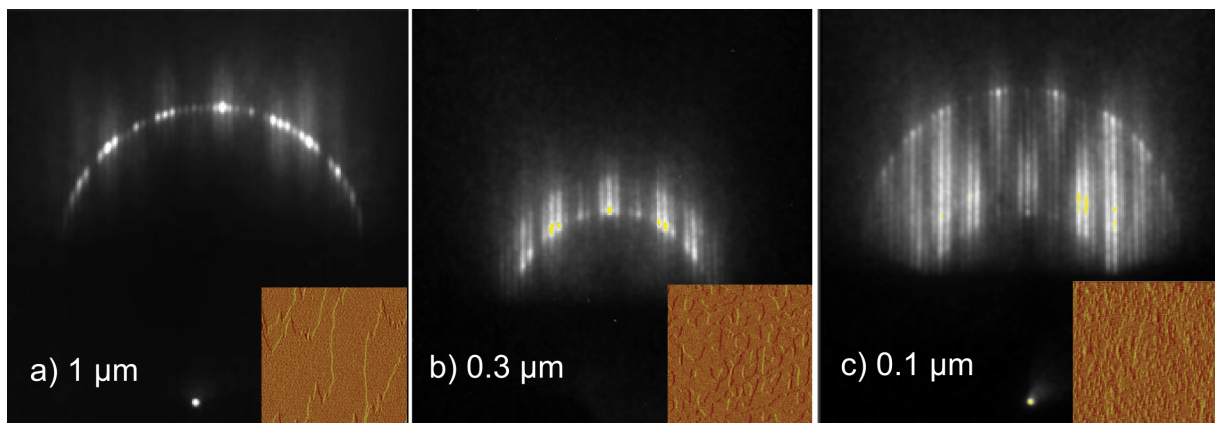


Figure 2.24: Clichés de diffraction de He sur GaAs  $\beta_2(2 \times 4)$  le long de la direction  $[1-10]$  pour 3 préparations de surface différente. Le chiffre sur chaque panneau indique la taille moyenne des terrasses mesurée sur les images AFM de  $2 \times 2 \mu m^2$  placées en insert.

spots de diffraction. Nous avons effectué des images AFM (Atomic Force Microscopie) de ces 3 échantillons représentés en insert. Les images AFM semblent suggérer que la taille des terrasses de la surface a une influence sur le cliché de diffraction. Il s'agit cependant d'une observation et aucune interprétation n'a été avancée pour expliquer le lien entre la taille des terrasses et l'élongation des spots de diffraction. D'ailleurs, sur l'insert (c) on peut distinguer des oscillations d'intensité à l'intérieur du secteur angulaire; ces oscillations sont identiques à celles observées pour différentes tailles de cercle de Laue du type insert (a), constituant ainsi

une sorte de carte de diffraction (voir Fig.5.4) en un seul cliché de diffraction.

## Chapter 3

### Dispositifs expérimentaux

Nous disposons de 2 expériences de diffraction d'atomes rapides séparées géographiquement. L'une d'elles est située à l'Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay (ISMO) sur l'Université Paris Sud 11. Ce dispositif nous permet de développer des expériences de physique fondamentale où la nature de la surface peut être choisie en fonction de l'objectif (isolants ioniques, métaux, semi-métaux, semi-conducteurs, oxydes, molécules déposées sur surface). L'autre expérience est installée à l'Institut des Nanosciences de Paris (INSP) sur l'Université Pierre et Marie Curie (Paris 6). Elle est dédiée à l'étude de la dynamique de croissance en bâti d'épitaxie de surfaces semi-conductrices de type GaAs/MnAs. Il s'agit de développer une méthode complémentaire à la technique de diffraction d'électrons de haute énergie en incidence rasante (RHEED).

#### 3.1 ISMO

Nous présentons sur la figure 3.1 un schéma de l'expérience en place à l'ISMO ainsi qu'une photographie sur la figure 3.3. L'expérience est maintenue constamment à une pression de quelques  $10^{-10}$  mbar. Ceci est réalisé par un étage de pompage constitué de pompes primaires (à membranes), de pompes turbo-moléculaires et d'une pompe ionique (située sous la chambre d'interaction). Il est en effet indispensable de travailler en UHV (Ultra High Vacuum) afin de ne pas contaminer les surfaces, surtout si celle-ci sont très réactives à l'air.

##### 3.1.1 Source d'atomes d'énergie du keV

Pour créer un faisceau d'atomes à des énergies de plusieurs centaines d'eV, nous devons dans un premier temps produire un faisceau d'ions à l'énergie choisie puis le neutraliser sans perte d'énergie cinétique.

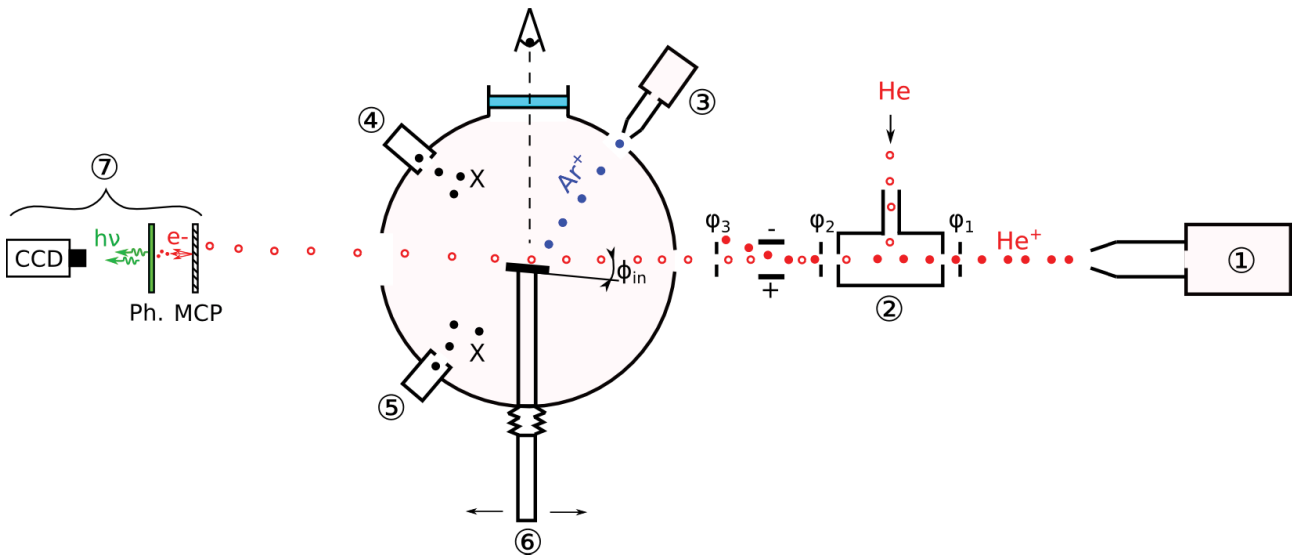


Figure 3.1: Schéma de l'expérience. ① Canon à ions, ② Cellule de neutralisation, ③ Canon à ions de décapage, ④ Spectromètre de masse, ⑤ Jauge Bayard Alpert, ⑥ bras manipulateur, ⑦ détecteur (MCP + écran Phosphore + CCD). Les  $\varphi_i$  sont des diaphragmes.

La source d'ions utilisée à l'ISMO est un canon NTI (n°1406) à filament dans lequel on injecte un gaz (d'hélium par exemple, avec une pureté de 99.999%) à une pression d'environ 10 mbar. Ce gaz d'hélium est ionisé par les électrons émis par le filament, puis extraits et accéléré à une énergie  $E_i$ . Avec une source à filament les ions helium sont produits dans l'état fondamental  $He^+ 2S_{1/2}$ . Ce type de canon possède une optique de focalisation et un octupole pour la mise en forme du faisceau d'ions de sortie. Comme la plupart des canons à ions sont utilisés pour décapier ou forer les surfaces, la distance de travail est très courte ( $< 10$  cm). Nous souhaitons, au contraire, un faisceau d'ions qui soit parallèle sur une distance de l'ordre du mètre. Nous avons ainsi collaboré avec la compagnie Nonsequitur Technologies (NTI) pour qu'elle modifie les optiques du canon afin d'obtenir un faisceau d'ions le plus parallèle possible.

Avant d'interagir avec la surface, le faisceau d'ions passe à travers un premier diaphragme  $\varphi_1$ , entre dans la cellule de neutralisation, puis ressort par deux diaphragmes  $\varphi_2$  et  $\varphi_3$ . Ceci assure un bon alignement du faisceau. Chaque diaphragme est défini par le recouvrement spatial d'un premier trou de forme triangulaire de 2mm de côté avec une plaque mobile percée de 3 trous de 20, 50 et 100  $\mu m$  ainsi qu'un trou en forme de triangle équilatéral de 2 mm de côté (opposé au triangle fixe).

La divergence ainsi que la dispersion énergétique du faisceau incident sont deux propriétés importantes qui rentrent en compte dans des expériences d'interférométrie. Pour caractériser ces deux aspects on parle, en analogie avec l'optique lumineuse, de longueur de cohérence longitudinale et transverse du faisceau d'atomes.



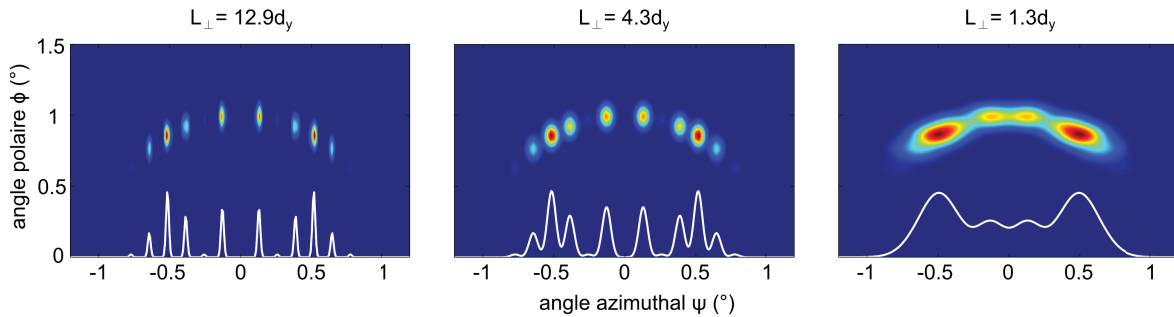


Figure 3.2: Simulation de clichés de diffraction pour 3 longueurs transverses de cohérence différentes.

La longueur de cohérence longitudinale est donnée par

$$L_{\parallel} = \lambda_i \frac{E_i}{\Delta E_i}$$

où  $\lambda_i$  est la longueur d'onde totale du projectile,  $E_i$  son énergie totale et  $\Delta E_i$  la dispersion énergétique. Puisqu'il n'y a pas de cohérence de phase entre les atomes d'un faisceau, chaque atome produit sa propre figure d'interférence et comme tous les atomes n'ont pas la même énergie, les figures d'interférence s'additionnent de façon incohérente. Plus la distribution en énergie sera large et plus la figure d'interférence sera brouillée. Dans le cas du canon NTI, la dispersion énergétique est telle que  $\Delta E_i/E_i < 1\%$ . Nous avons alors  $L_{\parallel} > 100\lambda_i$ . Ceci signifie que la cohérence longitudinale du faisceau d'atome permettrait en théorie d'observer au moins 100 ordres de diffraction.

La longueur de cohérence transverse du faisceau est liée à la divergence  $\Delta\psi$  du faisceau par

$$L_{\perp} = \frac{\lambda_i}{\Delta\psi}$$

La longueur de cohérence transverse est à comparer à la période  $d_y$  du réseau de diffraction. On dira que le faisceau possède une bonne cohérence transverse si  $L_{\perp} \gg d_y$ . Pour simuler l'effet de la longueur de cohérence transverse nous pondérons l'intensité de diffraction par le facteur  $e^{-(\psi-\psi_n)^2/2\Delta\psi^2}$  où  $\psi$  est l'angle azimuthal et  $\psi_n$  l'angle azimuthal d'un ordre  $n$ . Ces angles sont définis sur la figure 2.3. Sur la figure 3.2 nous montrons l'effet de la longueur transverse de cohérence pour un faisceau d'hélium 4 ( $E_i = 500$  eV) en incidence rasante ( $\phi_{in} = 1.0^\circ$ ) sur une surface de LiF dans la direction  $\langle 110 \rangle$ .

Dans le cas  $L_{\perp} > 10d_y$  les pics de diffraction sont très bien résolus. Ceci correspond à une divergence  $\Delta\psi = 0.01^\circ$ . Par contre dans le cas  $L_{\perp} \approx d_y$  on ne résout plus les pics de Bragg mais on voit la modulation des pics de Bragg (supernumerary rainbows). En effet, lorsque  $L_{\perp} \lesssim d_y$  les interférences de chemins entre mailles sont impossibles, seules les interférences au sein de la maille sont permises. Dans la majorité des cas on travaille expérimentalement

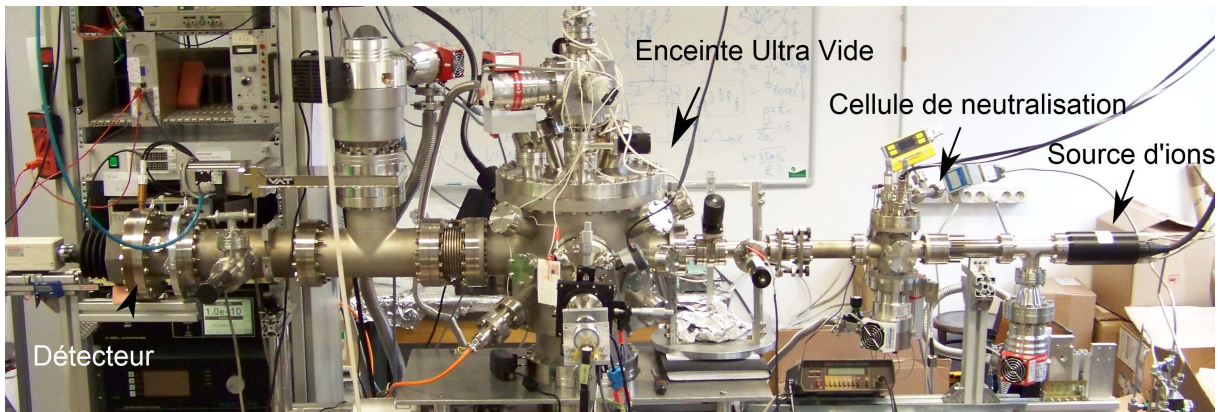


Figure 3.3: Dispositif installé à l'ISMO.

avec  $\varphi_2 = \varphi_3 = 50 \mu\text{m}$ , espacés de 30 cm, ce qui correspond à une divergence de  $180 \mu\text{rad}$  soit  $L_{\perp} \approx 10d_y$  pour la maille de LiF ( $d_y \approx 4\text{\AA}$ ) et pour  $E_i = 500 \text{ eV}$ .

Examinons maintenant le processus de neutralisation des ions issus du canon. Les ions hélium  $He^{+2}S_{1/2}$ , à une énergie  $E_i \pm \Delta E_i$ , entrent dans la cellule de neutralisation en passant par le diaphragme  $\varphi_1$  (en position triangle) et interagissent avec un gaz d'hélium neutre à typiquement 0.1 mbar. Le gaz neutraliseur est issu de la même bouteille que celui injecté dans le canon à ions. L'idée est d'obtenir un échange de charge entre le gaz d'hélium neutre  $He^{01}S_0$  et le faisceau d'ions  $He^{+2}S_{1/2}$  à l'énergie  $E_i$ . Lors de la collision d'un ion  $He^{+}$  (avec une énergie de l'ordre du keV) dans son état fondamental avec un gaz cible d'hélium neutre dans son état fondamental, plusieurs réactions peuvent se produire. Après collision, on peut produire de l'hélium neutre dans son état fondamental à une énergie  $E_i$ , des ions  $He^{+}$  à une énergie  $E_i$ , des ions  $He^{2+}$  et des ions  $He^{-}$  [62]. Les ions  $He^{+2}S_{1/2}$  sont produits par échange de charge résonnant avec le gaz d'hélium neutre, c'est-à-dire que lorsque les deux atomes sont très proches l'un de l'autre, on forme une "molécule"  $He^0He^{+}$  et l'électron à une probabilité non nulle d'aller sur l'ion hélium par effet tunnel. L'efficacité de ce processus pour notre cellule de neutralisation, mesurée dans les conditions typiques de diffraction, est de  $\sim 10\%$ . La fraction de  $He^{2+}$  et  $He^{-}$  mesurée dans la référence [62] est  $< 0.3\%$  pour une énergie d'ions incident de 3 keV. Enfin, on peut se demander si ce type de collision entraîne la production d'états métastables de l'hélium. L'hélium a 2 états métastables  $He^{*1}S_0$  et  $He^{*3}S_1$  à 20.6 et 19.8 eV respectivement. Il est très peu probable qu'une excitation de  $\sim 20 \text{ eV}$  ait lieu au cours de la collision et on suppose donc que le faisceau en sortie de cellule de neutralisation est composé d'hélium neutre dans son état fondamental, à une énergie  $E_i$ , et d'ions  $He^{+}$ , qui n'ont pas été neutralisés par capture résonnante, dans leur état fondamental. Une paire de déflecteurs électrostatique permet d'éliminer les ions  $He^{+}$  qui n'ont pas été neutralisés (soit 90% du faisceau).

Il faut noter aussi que la collision du faisceau d'ions incident avec le gaz neutre entraîne une divergence du faisceau neutralisé. D'après la référence [63], la section efficace différentielle

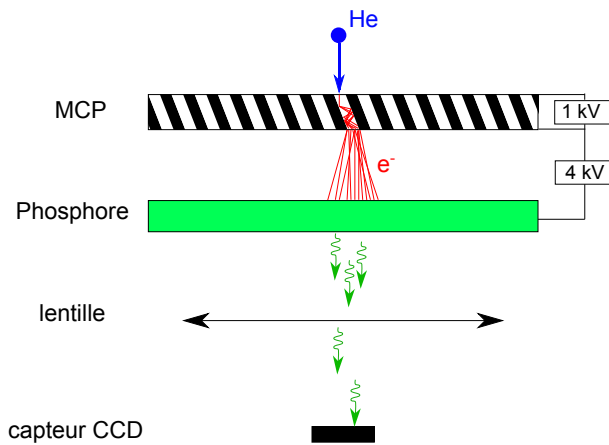


Figure 3.4: Schéma du détecteur composé d'une galette micro-canaux (MCP), d'un écran phosphore et d'une caméra CCD. La galette est polarisée avec une tension de 1 kV et les électrons sont accélérés sur l'écran phosphore avec une tension de 4 kV.

chute de 4 ordres de grandeurs lorsque la divergence du faisceau de sortie excède  $1^\circ$ . On en conclut que la majorité du faisceau après collision reste bien collimaté. La définition angulaire est toutefois imposée par le diaphragme "source"  $\varphi_2$  placé en sortie de cellule et par  $\varphi_3$  placé avant l'échantillon.

### 3.1.2 Bras manipulateur

Le bras manipulateur permet de translater la surface selon 3 axes orthogonaux dont l'un est l'axe du manipulateur (axe z) à l'aide de vis micrométrique (pas  $10 \mu m$ ). De plus, deux autres rotations sont possibles: une rotation polaire (angle d'incidence  $\phi_{in}$ ) et azimutale (angle d'incidence  $\Gamma$ ). La rotation azimutale (d'axe z) est effectuée par un moteur pas à pas avec un pas de  $0.02^\circ$  couvrant une plage angulaire de  $350^\circ$ . La rotation polaire est assurée en comprimant (de façon non symétrique) un soufflet reliant le bras manipulateur à la chambre principale. La déformation du soufflet (par un moteur pas à pas) permet de changer l'angle d'incidence de 0 à typiquement quelques degrés. Le pas angulaire est de  $0.003^\circ$  pour la rotation polaire. Il est en effet impératif d'avoir un réglage fin pour les déplacements angulaires car tous les clichés de diffraction s'obtiennent pour un angle d'incidence  $\phi_{in} < 2^\circ$  mais aussi pour un désalignement par rapport à un axe cristallographique  $\Gamma_{in} < 2^\circ$

Le manipulateur possède également un élément de chauffage constitué d'un filament situé dans le porte échantillon. Ceci permet de chauffer de manière résistive l'échantillon jusqu'à environ  $700^\circ C$ . Pour atteindre des températures voisines de  $2000^\circ C$ , on utilise le bombardement électronique. La régulation en température est contrôlée par un système PID (Proportionnel Integral Différentiel).

### 3.1.3 Détecteur

Le détecteur est composé de l'ensemble d'une galette micro-canaux, d'un écran phosphore et d'une caméra CCD. La galette microcanaux est un ensemble de tubes (microcanaux) de  $10 \mu m$

de diamètre et  $800\mu\text{m}$  de long assemblés pour former un disque plat de 80 cm de diamètre. Chaque microcanal est l'équivalent d'un channeltron ou encore d'un ensemble de dynodes de photomultiplicateur, permettant de convertir les atomes neutres en une douche d'électrons avec un gain de  $10^6$  tout en conservant l'information spatiale sur le point d'impact. Ces électrons viennent ensuite illuminer un écran phosphore dont la lumière ( $\lambda = 545\text{ nm}$ ) est récoltée par une caméra CCD Hamamatsu C8485\_05 équipée d'une matrice  $1344 \times 1026\text{ pixel}^2$  d'une résolution de  $60\mu\text{m}$  et montée avec une optique de grande ouverture numérique ( $f = 1.4$ ). La caméra utilisée est monochrome avec une dynamique de 12 bits par pixels. Elle est pilotée par le logiciel commercial HiPic permettant une visualisation en temps réel du cliché de diffraction. Le temps d'acquisition de la caméra peut aller de  $1\mu\text{s}$  à quelques dizaines de secondes. Typiquement, pour des surfaces avec une bonne réflectivité, il est possible d'acquérir une image avec une statistique suffisante en  $100\mu\text{s}$ . Lorsque la réflectivité est moindre ou lorsque l'angle d'incidence est  $< 0.2^\circ$  il est nécessaire d'acquérir pendant plusieurs secondes pour obtenir une image de diffraction. Non seulement le nombre d'atomes réfléchis est moindre mais le fond diffus augmente de sorte que le rapport signal sur bruit diminue très vite.

## 3.2 INSP

Le dispositif installé à l'INSP, au sein de l'université Pierre et Marie Curie, dispose du même type de canon à atomes (canon à ions + cellule de neutralisation) ainsi qu'un détecteur d'imagerie. A la différence que le détecteur est un modèle commercial (PHOTONIS APD 3075FM) qui possède 2 galettes micro-canaux avec un réseau de fibres optiques en sortie d'écran phosphore assurant l'étanchéité au vide et une plus grande efficacité de détection. Ce choix a été fait car le dispositif expérimental est destiné à suivre la croissance de semi-conducteurs en temps réel, d'où la nécessité d'avoir un signal de diffraction exploitable en quelques centaines de ms. L'idéal serait de relier les fibres optique directement sur le capteur CCD mais le facteur de compression (galette de 80 mm de diamètre sur un capteur d'un pouce) fait que le prix est  $\sim 50\text{ k€}$ , soit un coût 10 fois plus élevé que la caméra CCD actuelle. Le dispositif GIFAD est installé sur un bâti d'épitaxie commercial RIBER Compact 21 pour la croissance de semi-conducteurs de type III-V. Le bâti d'épitaxie possède également un canon à électrons de haute énergie (RHEED) et son propre écran phosphore, de sorte qu'une surface peut être caractérisée par la technique conventionnelle de diffraction d'électrons et par la nouvelle technique de diffraction d'atomes rapides.

L'échantillon peut être tourné selon l'axe vertical pour faire varier l'angle azimutal  $\Gamma$ . En revanche, l'angle d'incidence est modifié en translatant verticalement toute la ligne du canon à ion + cellule de neutralisation grâce à des moteurs pas à pas. Un soufflet placé sur une bride de la chambre UHV accomode la translation de la ligne de faisceau afin de changer l'angle d'incidence entre 0 et  $2^\circ$ .



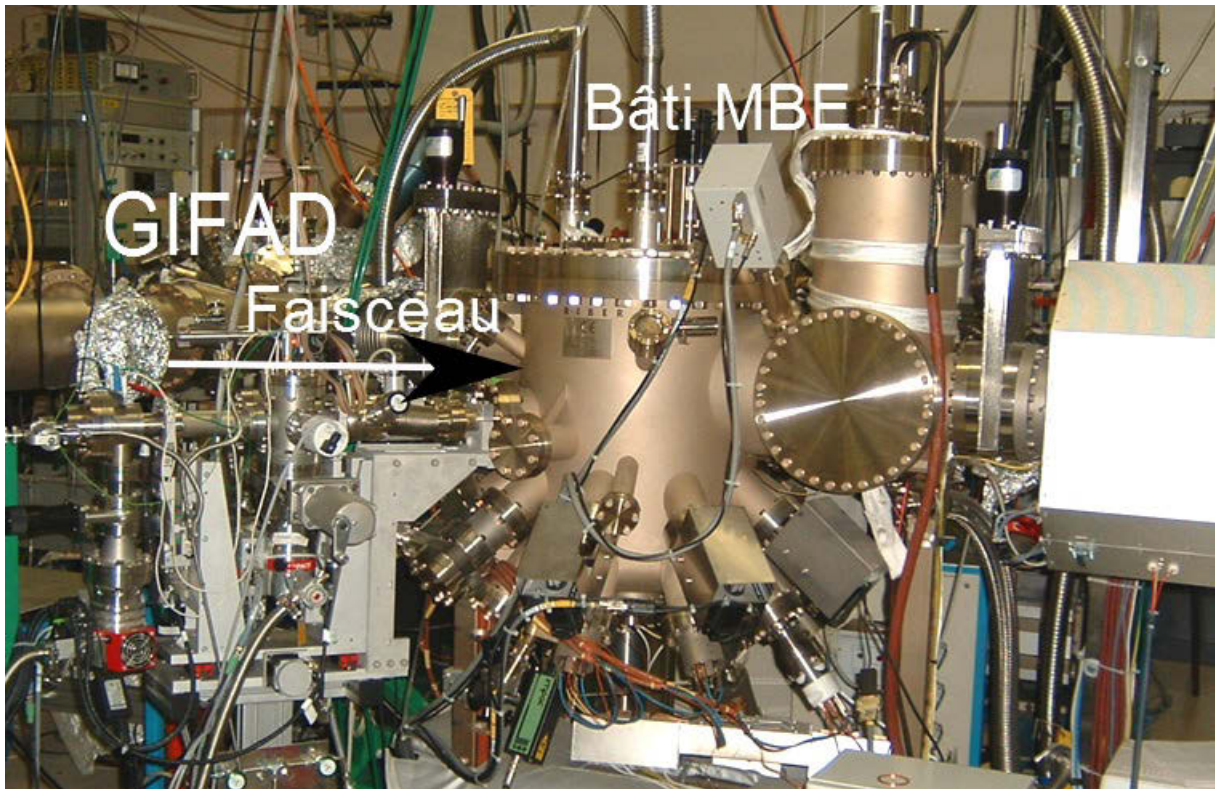


Figure 3.5: Dispositif installé à l'INSP.

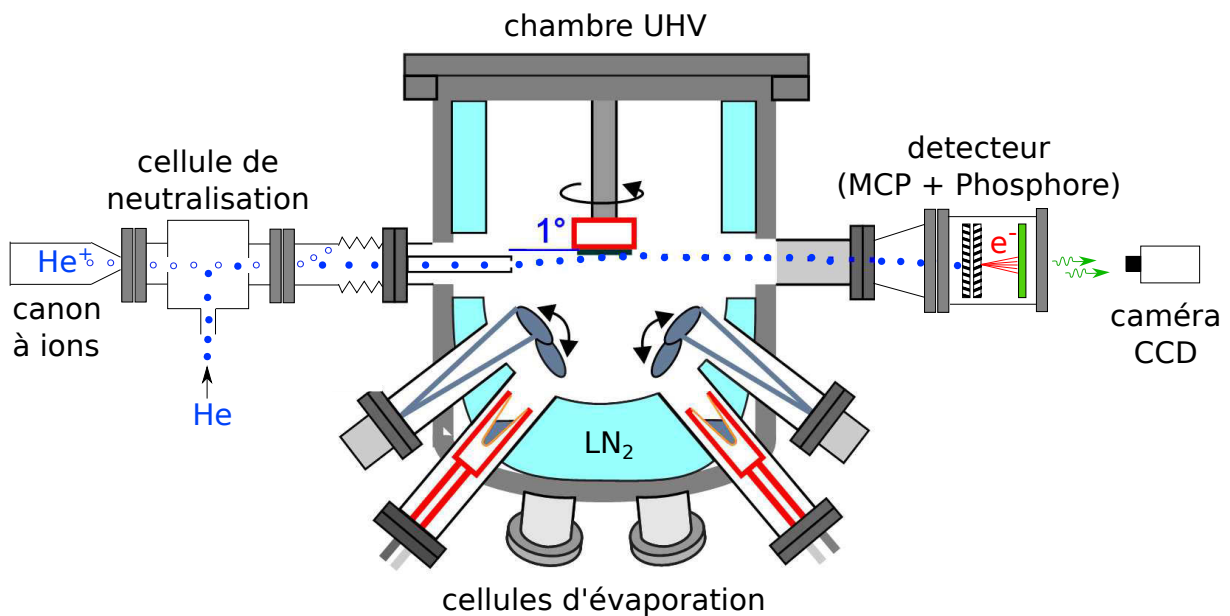


Figure 3.6: Schéma du bâti d'épitaxie installé à l'INSP. L'échantillon se situe au centre de la chambre UHV dont les parois sont refroidies par azote liquide (LN<sub>2</sub>). La chambre d'interaction possède plusieurs creusets (Ga,As,Mn,Al) permettant l'évaporation de métaux sur la surface. Le schéma montre également la source d'ions He<sup>+</sup>, la cellule de neutralisation et le détecteur d'atomes (MCP+Phosphore+camera CCD)

### 3.3 Analyse d'un cliché de diffraction

Dans cette partie nous détaillons comment les grandeurs géométriques (angles d'incidence  $\phi_{in}$  et d'azimuth  $\Gamma$ ) et l'intensité diffractée sont extraites des images de diffraction.

Commençons par la géométrie de la diffraction. La mesure des angles peut se faire de 2 manières. Soit les valeurs des angles  $\phi_{in}$  et  $\Gamma$  sont directement lues sur les capteurs des moteurs, soit elles sont extraites de l'image de diffraction. Dans le premier cas, la précision sur les angles sera limitée par le nombre de pas des moteurs, auquel vient s'ajouter les problèmes de jeu mécanique ainsi que certains couplages non voulus entre les axes de rotation de l'échantillon. C'est pourquoi en complément de ces valeurs on préfère extraire les angles de l'image de diffraction. La résolution avec cette deuxième méthode sera liée à la résolution du détecteur qui est dans le cas de la manip ISMO de  $\sim 60\mu\text{m}$  soit en angle  $0.005^\circ$ .

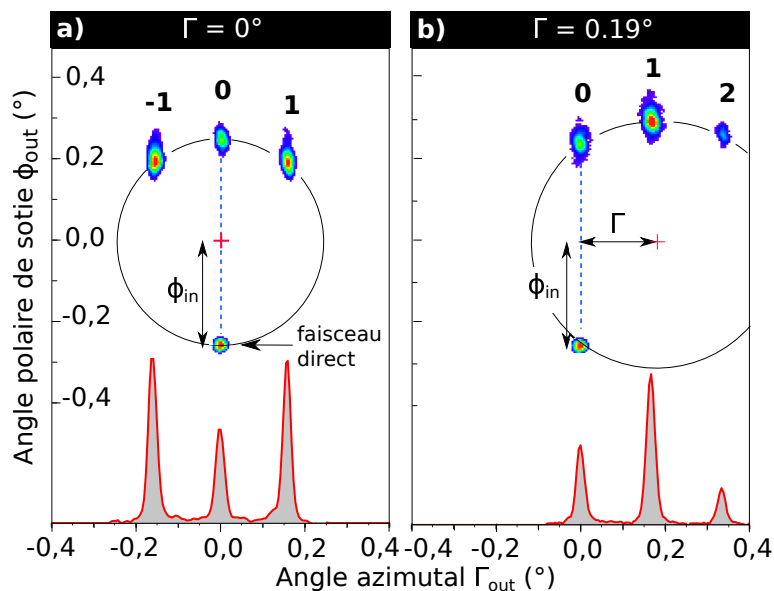


Figure 3.7: Cliché de diffraction (He-LiF) dans le cas où le faisceau d'atomes est aligné le long de la direction  $\langle 110 \rangle$  du cristal (a) et dans le cas d'un désalignement de  $0.19^\circ$  (b). La figure montre les ordres de diffraction et le faisceau direct situés sur le cercle de Laue ainsi que les angles d'incidence  $\phi_{in}$  et azimuthal  $\Gamma$ .

Sur la figure 3.7 nous montrons la procédure pour extraire les angles d'incidence  $\phi_{in}$  et de désalignement  $\Gamma$ . Dans un premier temps, on trace le cercle de Laue (cercle de conservation de l'énergie) passant par le faisceau direct (partie du faisceau incident qui n'a pas interagit avec la cible) et tous les ordres de diffraction. L'ajustement du cercle se fait par régression des moindres carrés. Le rayon de ce cercle (qui correspond à un angle donc à un moment) dépend de la masse du projectile, de l'énergie du projectile ainsi que des angles  $\phi_{in}$  et  $\Gamma$  par

$$R = k_i \sqrt{\cos^2 \phi_{in} \sin^2 \Gamma + \sin^2 \phi_{in}}$$

avec  $k_i = \sqrt{2mE_i}/\hbar$ . Le rayon du cercle seul ne suffit pas à déterminer  $\phi_{in}$  et  $\Gamma$ , nous

devons en plus identifier l'ordre spéculaire parmi les ordres de diffraction. Expérimentalement il est facile de déterminer l'ordre spéculaire car il s'agit d'un ordre pivot, c'est-à-dire qu'avec une rotation azimutale  $\Gamma$ , c'est le seul ordre de diffraction dont la position ne bouge pas sur le détecteur. Finalement, la distance (faisceau direct)-(ordre 0) correspond à  $2\phi_{in}$  et la distance entre le centre du cercle de Laue et la droite (faisceau direct)-(ordre 0) donne l'angle azimutal  $\Gamma$ .

Passons à l'analyse de l'intensité diffractée. Plusieurs cas peuvent se présenter. Le cas le plus favorable est celui où la qualité de la surface et les conditions physiques de température et les paramètres du faisceau sont tels que l'on observe des pics de diffraction de la même taille que le pic du faisceau incident (comme sur la Fig.3.7). On parle de diffraction élastique, il suffit alors d'intégrer l'intensité diffractée le long du cercle avec une tranche de la largeur du faisceau incident. Le cas le plus défavorable correspond à l'absence complète de surintensité sur le cercle de Laue mais un signal diffus et difficile à isoler proprement. Le cas intermédiaire, le plus fréquent, correspond à la coexistence de ces 2 situations. Pour chaque situation, nous extrayons l'intensité diffractée présente sur le détecteur. Lorsque les pics sont intenses et situés sur le cercle de Laue, un profil de type Voigt (la composante gaussienne donnée par le faisceau incident, tandis que la largeur Lorentzienne provient de l'interaction avec la surface) ou pseudo-Voigt (c'est à dire deux gaussiennes de même centre, lorsque le fond incohérent est important) est adapté. Par contre, lorsque l'intensité s'étale bien en dehors du cercle de Laue, des fonctions asymétriques types Log-normale sont utiles pour modéliser les composantes inélastiques du cliché de diffraction. Finalement, l'analyse peut se faire aussi en 2D lorsque toutes les contributions sont bien maîtrisées. Chaque tâche de diffraction porte alors une intensité élastique, inélastique une largeur gaussienne, un élargissement Lorentzien en  $y$  et Log-Normal en  $z$ . Nous nous sommes contentés d'une analyse 1D de l'intensité sur une étroite bande (d'épaisseur égale à la résolution du faisceau autour du cercle de Laue).

Une fois chaque pic de diffraction modélisé, nous avons accès à l'intensité  $I_n$  de chaque pic. Cependant cette intensité n'est pas absolue en ce sens qu'elle n'est pas normalisée à l'intensité du faisceau incident. Il n'est donc pas possible de comparer l'intensité absolue des ordres de diffraction d'une image à l'autre. Par contre, il est toujours possible d'obtenir l'intensité relative  $R_n$  de chaque pic de diffraction, ou probabilité de diffraction, par

$$R_n = \frac{I_n}{\sum_n I_n}$$

La somme porte sur tous les ordres de diffraction présents sur le cercle de Laue. En utilisant la probabilité de diffraction, on peut comparer une image de diffraction à l'autre, indépendamment de l'intensité du faisceau incident.

## Chapter 4

### Piégeage d'atomes classiques dans un puits quantique

En 1930, 5 ans après la parution de la thèse de Louis de Broglie, Estermann et Stern confirment que l'atome, en interaction avec une surface cristalline de LiF, se comporte comme une onde [5]. Les travaux qui suivent montrent également la nature ondulatoire de la molécule de  $H_2$ . Durant leur étude Estermann et Stern remarquent, pour certaines énergies de l'atome incident, un changement brutal de l'intensité diffractée se manifestant par une perte dans l'intensité spéculaire. Ils supposent alors que ces anomalies sont dues à l'absorption d'atomes au niveau de la surface. 6 ans plus tard, en 1936, Lennard-Jones et Devonshire [21] donnent une explication de ces creux dans l'intensité spéculaire en introduisant le concept de diffraction résonnante. Ce phénomène de résonance a lieu lorsque l'atome incident, avec une certaine énergie  $E_i$ , est diffracté (en échangeant un vecteur du réseau réciproque) dans un état lié du potentiel d'interaction  $V(z)$ . L'atome est alors piégé selon l'axe  $z$ , perpendiculaire à la surface, tout en continuant à voyager parallèlement à quelques Angstroms au-dessus de la surface.

Depuis les années 1970, avec l'arrivée de sources supersoniques très brillantes d'atomes, des efforts considérables ont été menés tant du point de vue expérimental que théorique pour mesurer et formaliser ces phénomènes de diffusion résonnante. Toutes ces expériences utilisent des atomes (hélium par exemple) dont l'énergie totale est dans la même gamme que la profondeur du puits attractif du potentiel, typiquement (0-30 meV). Nous allons montrer, dans cette section et pour la première fois, le piégeage d'atomes d'énergie du keV (0.5 keV) dans le puits attractif de  $\sim 10$  meV de la surface de LiF(100).

#### 4.1 Partie attractive du potentiel atome-surface

Nous avons jusqu'à présent considéré uniquement la partie répulsive du potentiel atome-surface. Dans un premier temps, nous allons introduire la partie attractive de façon phénoménologique



en partant du potentiel de Morse utilisé par Lennard-Jones et Devonshire. Ceci nous permettra de trouver, avec un modèle simple, le nombre d'états liés dans le potentiel attractif ainsi que leur position. Concernant la variation de l'intensité diffractée en fonction des angles d'incidence et d'azimut, nous aurons besoin de résoudre l'équation de Schrödinger numériquement.

Lennard-Jones et Devonshire modélise le potentiel d'interaction entre l'atome et la surface par

$$V(y, z) = V_0(z) + V_1(z)\cos(G_y y)$$

et traitent  $V_1(z)$  comme une perturbation. Cherchons d'abord les solutions dues au potentiel  $V_0(z) = D_0 \left( e^{-2\alpha(z-z_0)} - 2e^{-\alpha(z-z_0)} \right)$  où  $D_0$  est la profondeur du puits et  $z_0$  la position du minimum. L'équation de Schrödinger s'écrit

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + V_0(z)\psi = E \quad (4.1)$$

L'équation 4.1 fait partie des rares cas où la solution de l'équation de Schrödinger est analytique. Les énergies propres sont données par

$$\epsilon_j = -\frac{\alpha^2 \hbar^2}{2m} (d - j - 1/2)^2$$

avec  $d = \frac{\sqrt{2mD_0}}{\alpha \hbar}$  et les fonctions propres s'écrivent à l'aide des polynômes de Laguerre

$$\psi_j(z) = j! \left[ \frac{2d - 2j - 1}{\Gamma(j+1)\Gamma(2d-j)} \right]^{1/2} x^{d-j-1/2} e^{-\frac{1}{2}x} L_j^{2d-2j-1}(x)$$

où  $x = 2de^{-(z-z_0)}$  et  $L$  est le polynôme de Laguerre. Afin de comparer ce modèle physique aux expériences de Estermann, Stern et Frisch [5, 64], Lennard-Jones et Devonshire choisissent les paramètres  $\alpha$  et  $D_0$  de telle sorte à ajuster la position des minimas d'intensité observée expérimentalement. Ce faisant, les auteurs supposent que les positions des minimas sont directement liées au potentiel  $V_0(z)$ . Ceci revient à négliger l'effet de la corrugation sur les énergies  $\epsilon_n$ , c'est-à-dire à faire l'approximation de l'atome quasi-libre. Cette approximation est rencontrée en physique de la matière condensée pour le cas de l'électron.

Les valeurs obtenues par Lennard-Jones et Devonshire sont  $\alpha = 1.1\text{\AA}^{-1}$  et  $D_0 = 7.63$  meV. Quant à  $z_0$  qui est un paramètre arbitraire, il est choisi égal à  $3\text{\AA}$ , en accord avec les calculs semi ab initio et ab initio [65, 66]. Avec ces paramètres les 3 premiers états sont situés aux énergies  $\epsilon_0 = -5.60$  meV,  $\epsilon_1 = -2.47$  meV et  $\epsilon_2 = -0.61$  meV. Sur la Fig. 4.1 nous avons représenté le potentiel  $V_0(z)$  qui accomode les 3 premiers états liés situés aux énergies  $\epsilon_j$  dont

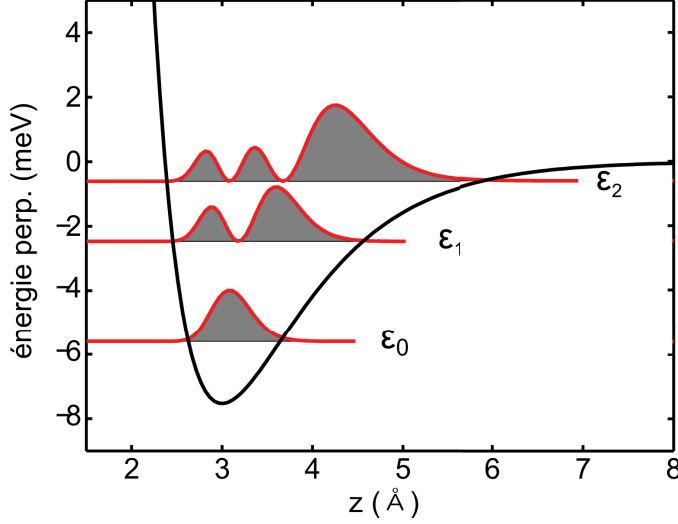


Figure 4.1: Potentiel de Morse  $V_0(z)$  sur lequel sont représentées les probabilités de présence d'un atome piégé dans l'état  $\epsilon_0$ ,  $\epsilon_1$  ou  $\epsilon_2$ .

la probabilité de présence  $|\psi(z)|^2$  est donnée par les polynômes de Laguerre.

Avec le modèle de Lennard-Jones et Devonshire nous avons pu déterminer la position des premiers états liés en supposant une forme de type Morse pour le potentiel attractif. Ce potentiel décrit assez bien la partie attractif du potentiel hélium-surface mais n'est pas adapté pour des énergies  $> 100$  meV. Afin de comparer quantitativement l'intensité diffractée mesurée expérimentalement, la partie répulsive du potentiel d'interaction a été calculée par un code de chimie quantique [10] d'où on a extrait les potentiels binaires suivants:

$$v_F = (p_{1F}e^{-q_{1F}R} + p_{2F}e^{-q_{2F}R})/R ; \quad v_{Li} = p_{Li}e^{-q_{Li}R}/R$$

avec  $R$  la distance entre l'hélium et un atome de la surface. Les positions verticales des ions  $\text{Li}^+$  ont été déplacés de  $-0.05\text{\AA}$  par rapport au dernier plan atomique pour tenir compte de l'effet de "rumpling" [67] c'est à dire le léger décalage des atomes de Lithium de la surface pour accommoder le champs de Madelung et l'absence de voisin.

La partie attractive du potentiel est ensuite prise sous la forme de forces de Van Der Waals amorties [66, 65] en accord avec les potentiels bien établis en diffraction d'atomes thermiques:

$$V_{attr} = - \left[ 1 - e^{-b_{F,Li}R} \sum_{j=0}^6 \frac{(b_{F,Li}R)^j}{j!} \right] \frac{C_{F,Li}}{R^6}$$

Les coefficients  $C_{F,Li}$  sont les coefficients  $C_6$  de dispersion présents également dans le potentiel de Lennard-Jones et pourraient être calculés en utilisant la formule [68]

$$C_6 = \frac{3}{2} \alpha_{He} \alpha_{F,Li} \frac{U_{F,Li} U_{He}}{U_{He} + U_{F,Li}}$$

où  $U$  désigne le potentiel d'ionisation et  $\alpha$  la polarisabilité. Cependant pour le cas précis du LiF le caractère ionique et le champ de Madelung associé rendent cette approximation hasardeuse, c'est pourquoi nous avons utilisé les valeurs données dans la référence [65].

$$\begin{aligned} b_F &= 4.435 \text{ \AA} \quad ; \quad C_F = 4.425 \text{ eV \AA}^6 \\ b_{Li} &= 5.092 \text{ \AA} \quad ; \quad C_{Li} = 0.12 \text{ eV \AA}^6 \end{aligned}$$

Le potentiel total, obtenu en sommant les potentiels binaires, est ajusté de sorte à reproduire la partie haute énergie (fraction d'eV) donnée par la diffraction d'atomes rapides et la partie basse énergie de la diffraction d'atomes thermiques. Au final, nous obtenons:

$$\begin{aligned} p_{1F} &= 849.63 \text{ eV} \quad ; \quad q_{1F} = 2.6 \text{ \AA}^{-1} \quad ; \quad p_{2F} = -415.91 \text{ eV} \quad ; \quad q_{2F} = 2.375 \text{ \AA}^{-1} \\ p_{Li} &= 380.12 \text{ eV} \quad ; \quad q_{Li} = 4.45 \text{ \AA}^{-1} \end{aligned}$$

Sur la Fig.4.2 nous montrons les points expérimentaux et les courbes théoriques des probabilités des 3 premiers ordres de diffraction en fonction de l'énergie perpendiculaire incidente  $E_{iz}$  pour la diffraction d'hélium le long de la direction [110] du LiF(100). Les courbes théoriques sont obtenues en résolvant le système d'équations couplées (voir section 2.2.6) avec le potentiel décrit ci-dessus. Nous retrouvons le caractère oscillant des ordres de diffraction que nous avons abordé dans le modèle semi-classique de diffraction. Dans l'approche semi-classique les fonctions de Bessel représentaient bien les données expérimentales pour  $E_{iz} > 30 \text{ meV}$  mais ne pouvait pas décrire les phénomènes de résonance car la partie attractive du potentiel atome-surface n'était pas prise en compte.

D'après la Fig.4.2 nous pouvons dire que le potentiel reproduit bien les données de 10 à 300 meV et par extension jusqu'à 1 eV étant optimisé sur les données expérimentales du groupe de H. Winter [36]. A noter également la présence sur les courbes théoriques de pics très fins (largeur  $< 0.2 \text{ meV}$ ) qui n'apparaissent pas sur les points expérimentaux. Il s'agit de résonances trop fines pour être résolues dans l'expérience. Dans la prochaine section nous allons expliquer en détail l'origine de ces résonances que nous avons recherchées dans la partie  $E_{iz} < 10 \text{ meV}$  où elles possèdent une largeur suffisante pour être résolues expérimentalement.

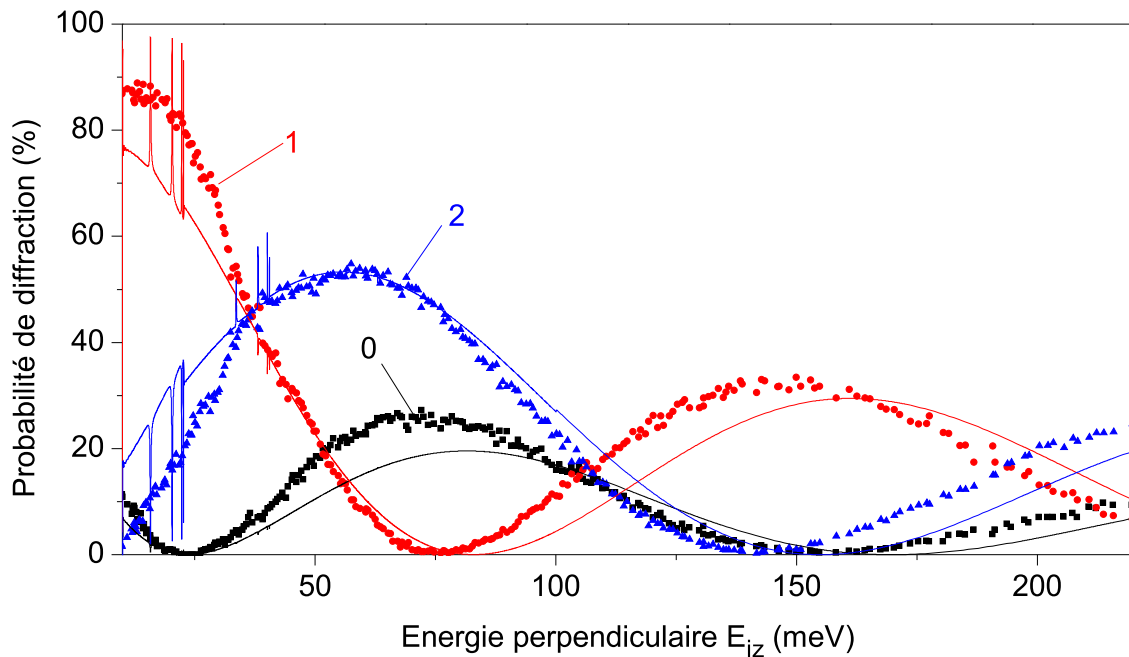


Figure 4.2: Courbes de rocking montrant l'intensité relative (probabilité de diffraction) des ordres 0, 1 et 2 de diffraction en fonction de l'énergie perpendiculaire incidente  $E_{iz}$  (gamme 10-220 meV) pour un atome d'hélium 4 en interaction avec une surface de LiF(100) le long de la direction [110]. Les symboles (traits pleins) désignent l'expérience (la théorie).

## 4.2 Etats liés et résonances de Fano

La recherche des états liés a constitué une partie importante et stimulante durant ma thèse (6 mois pour faire et refaire les expériences et analyser les données). Ce travail a été initié par Andrei Borisov et Asier Zugarramurdi, les théoriciens au sein du laboratoire avec qui nous avons collaboré, qui se sont intéressés à la partie attractive du potentiel atome-surface dans le cadre de la diffraction d'atomes rapides. Cet aspect n'avait pas été étudié auparavant ni du point de vue expérimental ni théorique. Du point de vue expérimental, une des premières limitations était de pouvoir sonder la surface avec une énergie perpendiculaire  $< 10$  meV. Puisque  $E_{iz} = E_i \sin^2 \phi_{in}$  cela suppose soit de diminuer l'énergie totale  $E_i$  soit de diminuer l'angle d'incidence  $\phi_{in}$ . Le canon à ions utilisé pendant ma thèse conserve une bonne brillance jusqu'à 200 eV, il a donc fallu baisser l'angle d'incidence pour atteindre les quelques meV d'énergie perpendiculaire.

Pour des angles d'incidence  $< 0.2^\circ$  avec une taille de faisceau de  $50 \mu m$ , la longueur de surface illuminée dans la direction du faisceau est  $> 1$  cm, de sorte qu'une grande partie du faisceau n'interagit pas avec la surface, dont la dimension est  $1 \times 1$  cm<sup>2</sup>, et se retrouve dans le faisceau direct. Ceci signifie que la surface doit posséder une grande réflectivité, à savoir des terrasses de grandes tailles ( $\sim \mu m$ ) et le moins de défauts possibles. Pour produire ce type de surface, il suffit de cliver (avec une lame de cutter) le barreau de LiF préalablement irradié au Co par exemple [69, 70]. Nous avons irradié nos échantillons avec une dose de 8 kGy pendant

8h, conférant une couleur rouge-orangé au cristal. Ce procédé garantit des tailles de terrasses  $> \mu m$ , confirmées par des images AFM.

Un état résonant se manifeste au cours de la diffraction et est dû à l'interférence quantique entre un chemin appartenant à un continuum d'énergie et un autre chemin appartenant à un état discret (lié) du potentiel d'interaction atome-surface. Autrement dit, un atome interagissant avec la surface peut effectuer une simple réflexion en échangeant une quantité de mouvement avec la surface (un vecteur réciproque) en passant par exemple de l'ordre 0 à l'ordre 1 de diffraction mais peut aussi (sous certaines conditions) passer par un état discret du potentiel, y rester piégé un certain temps et enfin ressortir dans un canal de diffraction. L'interférence entre ces deux chemins se traduit par une résonance avec un profil de Fano [71]. Fano raconte qu'il fut frappé d'observer une forme de pics asymétrique lors de son étude du processus d'autoionisation de l'hélium. Dans un autre domaine de la physique, Feshbach [72, 73] étudia également le phénomène de résonance qui a lieu lors de l'interaction entre un continuum et un état discret au cours de la collision nucléaire de particules. Ces deux auteurs ont repensé et généralisé le formalisme aboutissant à la formule de Breit-Wigner [74] mais seul Fano tient compte de l'asymétrie de la résonance.

Nous avons dit que ce phénomène de résonance a lieu seulement sous certaines conditions. En effet, dans le cadre d'une diffraction élastique qui conserve l'énergie totale de l'atome et qui quantifie le transfert de moment échangé avec la surface, seuls les atomes vérifiant la condition de résonance peuvent être transférés par diffraction dans un état lié du potentiel. Cette condition s'écrit

$$E_{iz} - \frac{n^2 G_y^2}{2m} - \frac{n G_y k_i \Gamma}{m} = -|\epsilon_j| \quad (4.2)$$

où  $G_y$  est le vecteur du réseau réciproque,  $m$  la masse de l'atome d'He,  $k_i$  son vecteur d'onde total,  $\Gamma$  l'angle de désalignement azimutal et  $\epsilon_j$  l'énergie de l'état lié. Dans un premier temps nous allons nous concentrer sur le cas  $\Gamma = 0^\circ$ , c'est-à-dire lorsque le faisceau d'atomes est aligné avec les rangées du cristal de LiF. Considérons un atome avec une énergie perpendiculaire  $< 10$  meV en incidence rasante le long de la direction [110] du LiF. Dans cette direction la période de surface vaut  $a_{110} = a/\sqrt{2} = 2.85 \text{ \AA}$  et  $G_y = \frac{2\pi}{a_{110}} = 2.20 \text{ \AA}^{-1}$  et seuls les ordres 0, 1 et -1 sont ouverts. En effet, l'ouverture de l'ordre 2 a lieu pour une énergie de  $\frac{2^2 G_y^2}{2m} = 10.14$  meV. Dans la suite nous dirons que seuls 2 canaux sont ouverts: le canal 0 et le canal 1 (somme des ordres 1 et -1). L'atome incident a plusieurs choix:

- soit il n'échange pas de moment avec la surface et ressort spéculairement (ordre 0).
- soit il échange un vecteur réciproque et passe dans le canal 1. Etant dans le canal 1 il ne peut pas passer dans le canal 2 qui est fermé. Par contre, l'atome peut, à condition de satisfaire la condition de résonance, échanger un vecteur réciproque et passer dans un

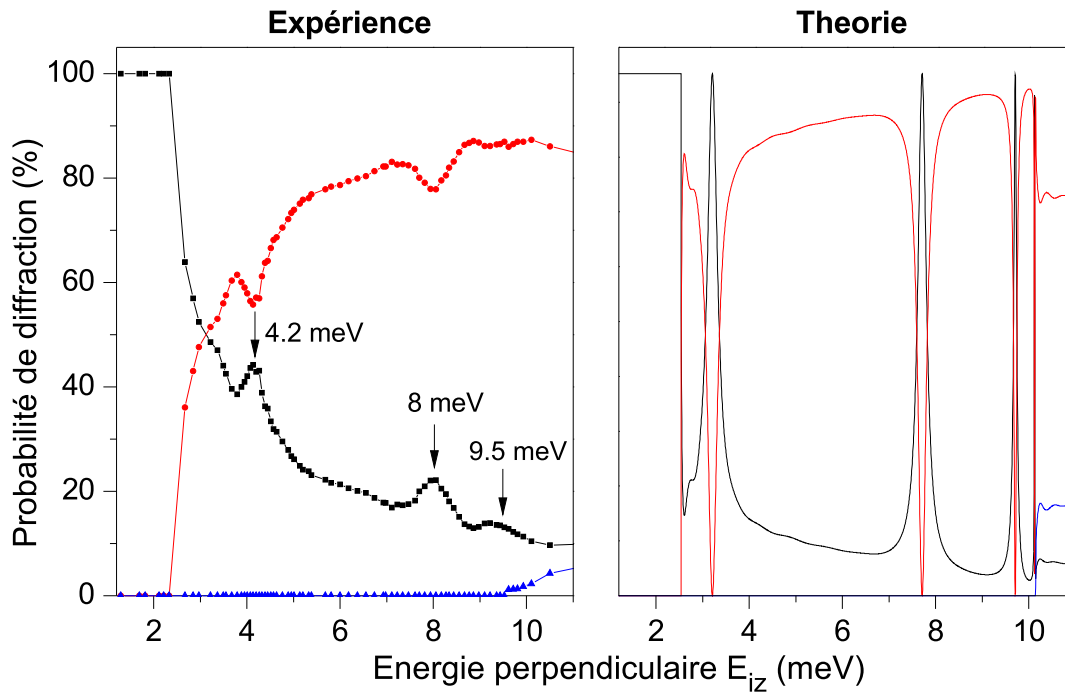


Figure 4.3: Probabilité de diffraction pour He-LiF[110] en fonction de l'énergie perpendiculaire montrant 3 résonances sur les points expérimentaux et 4 dans le cas de la théorie. En noir: ordre 0, en rouge: ordres 1 et -1 et en bleu: ordres 2 et -2.

état lié. Du fait que la résonance possède une certaine largeur énergétique, elle possède d'après Heisenberg un temps de vie. Donc après un certain temps l'atome ressortira de l'état lié en échangeant un vecteur réciproque.

- soit il échange 2 vecteurs réciproques en partant du canal 0 et se fait piéger comme dans le cas 2) par un état lié (sans passer par le canal 1).

Dans notre quête des résonances nous avons fait diffracter de l'hélium 4 le long de la direction [110] du LiF en faisant varier l'énergie totale par pas de 2 eV afin de bien décrire les pics de résonance tout en couvrant la gamme de 0 à 10 meV d'énergie perpendiculaire. Une attention toute particulière a été nécessaire quand à l'alignement azimutal du faisceau avec les rangées de la surface. En effet, nous verrons plus loin qu'un écart angulaire de seulement  $\Gamma = 0.01^\circ$  peut être suffisant pour ne pas observer les résonances. Sur la Fig.4.3 nous montrons la comparaison entre les pics de résonance observés expérimentalement et ceux obtenus par le calcul de diffraction quantique.

Plusieurs choses sont à noter: les résonances, au nombre de 3 sur l'expérience, apparaissent bien séparées et à des positions énergétiques en accord avec la condition de résonance 4.2. Le pic à 4.2 meV correspond à l'état lié  $\epsilon_0$  le plus profond car  $4.2 - 10.1 = -5.9 \text{ meV}$ , celui à 8 meV correspond à l'état lié  $\epsilon_1$  ( $8 - 10.1 = -2.1 \text{ meV}$ ) et enfin le pic à 9.5 meV correspond à l'état lié  $\epsilon_2$  ( $9.5 - 10.1 = -0.6 \text{ meV}$ ). La théorie prédit bien ces positions (avec un léger décalage) mais

montre une résonance proche du seuil à 10 meV trop fine pour être résolue expérimentalement. Les positions et largeurs des résonances sont ajustées en utilisant la formule de Fano:

$$f(E_{iz}) = aE_{iz} + b + C \frac{\left(1 + 2\frac{E_{iz}-E_R}{q\Delta_R}\right)^2}{1 + \left(2\frac{E_{iz}-E_R}{\Delta_R}\right)^2}$$

où la partie linéaire modélise le fond au niveau de la résonance,  $E_R$  est la position de la résonance,  $\Delta_R$  sa largeur et  $q$  le facteur d'asymétrie. Les énergies des états liés (données par  $-|\epsilon| = E_R - 10.14$ ) ainsi que leurs largeurs sont présentées dans le tableau 4.1.

Energie (meV)	Théorie	Expérience	Largeur (meV)	Théorie	Expérience
$- \epsilon_0 $	-6.9	-5.9	$\Delta_0$	0.26	0.5
$- \epsilon_1 $	-2.4	-2.1	$\Delta_1$	0.22	0.7
$- \epsilon_2 $	-0.4	-0.6	$\Delta_2$	0.074	0.7
$- \epsilon_3 $	-0.02	-	$\Delta_3$	0.009	-

Table 4.1: Positions et largeurs des résonances (théorie et expérience) pour la diffraction de  ${}^4\text{He}$  sur une surface de LiF le long de la direction [110].

Les positions des résonances sont en bon accord avec les valeurs obtenues par Meyers et Frankl [75] lors de la diffraction thermique d'hélium sur LiF. Ces auteurs obtiennent (en meV)  $-|\epsilon_0| = -5.8$ ,  $-|\epsilon_1| = -2.2$ ,  $-|\epsilon_2| = -0.6$  et  $-|\epsilon_3| = -0.1$ . Notre incertitude expérimentale ( $\Delta E_{iz} = 2E_{iz} \frac{\Delta\phi_{in}}{\phi_{in}}$ ), dominée par la divergence du faisceau incident, est de  $0.2\text{ meV}$  sur la position des énergies liées. La largeur des résonances montre en revanche une tendance différente entre la théorie et l'expérience. Dans la théorie la largeur des résonances diminue lorsque l'énergie perpendiculaire  $E_{iz}$  augmente. Ceci correspond bien au fait que les états liés les plus profonds de la surface interagissent plus fortement avec elle et donc possèdent un temps de vie plus court, c'est-à-dire une largeur  $\Delta$  plus grande. Les processus de décohérence peuvent modifier les largeurs des résonances, nous en discuterons par la suite de façon phénoménologique.

Il nous reste à commenter et interpréter l'intensité des pics de résonance. Les résonances étant bien séparées énergétiquement, nous pouvons les traiter séparément sans tenir compte d'un couplage entre résonances. Le calcul quantique, purement élastique, sur une surface parfaite donne un effet singulier à la position résonante: une inversion de population entre le canal 0 et le canal 1, l'intensité passant à 100% pour le canal 0 à la position de la résonance. Cette situation est analogue à la situation où un seul canal et une seule résonance sont en présence. Ainsi les résonances de Fano ont été observées dans le cas de quantum dot [76] comme l'interférence entre deux chemins, l'un où les électrons traversent un gap par effet tunnel et l'autre où ces même électrons traversent ce gap mais en passant par un quantum dot. De même, Tekman et Bagwell [77] ont observé (théoriquement) des résonances de Fano lors de la propagation quasi unidimensionnelle d'électrons dans un guide d'onde. Dans ce dernier cas l'état lié est modélisé

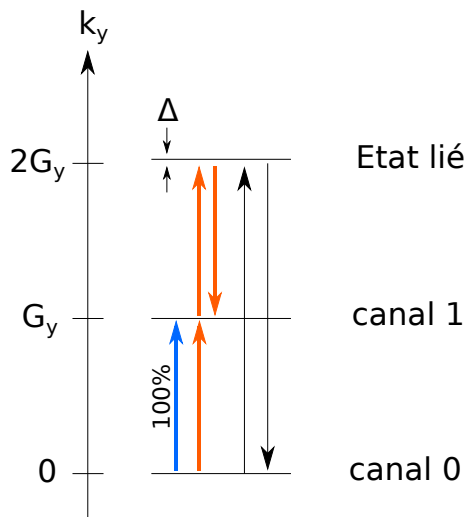


Figure 4.4: Schéma montrant les 2 chemins (bleu et orange) qui interfèrent pour donner une résonance de Fano. Les chemins en pointillé représentent une transition moins probable (voir texte).  $\Delta$  désigne la largeur (énergétique) de l'état lié.

par un défaut ponctuel situé dans le guide d'onde. Au niveau de la résonance ces auteurs montrent que la transmission passe à 0 du fait du caractère destructeur des interférences.

Sur la Fig.4.3 (Théorie) nous constatons que le canal 0 de diffraction est très peu peuplé, toute l'intensité se trouve dans le canal 1. En revanche, au niveau des résonances, le canal 0 est peuplé entièrement au détriment du canal 1. En effet, par conservation du flux, et n'ayant en présence que deux canaux de diffraction, la courbe noire et la courbe rouge sont parfaitement symétriques dans la gamme d'énergie [0-10.14] meV. Comment expliquer cette inversion de population au niveau des résonances?

Premièrement, il faut se rappeler que la résonance induit un déphasage de  $\pi$  [71]. Ainsi les 2 chemins qui interfèrent au niveau d'une résonance, interfèrent de façon destructive. Considérons pour simplifier que toute l'intensité se trouve dans le canal 1. Désignons par  $A_1 e^{i\varphi_1}$  le chemin quantique du canal 1 appartenant au continuum d'énergie (flèche bleu sur Fig.4.4) et  $A_{1,R} e^{i\varphi_{1,R}}$  le chemin quantique du canal 1 ayant passé par un état lié du potentiel (flèches orange sur Fig.4.4). D'après Fano  $\varphi_1 - \varphi_{1,R} = \pi$  et d'après la Fig.4.3 (Théorie)  $A_1 = A_{1,R}$  car le canal 1 passe à 0% au niveau des résonances. Ce constat est tout à fait singulier: dans le cas de la théorie élastique, les 2 chemins interfèrent destructivement avec la même amplitude, permettant l'inversion de population.

Afin d'étayer cette dernière hypothèse nous résumons un scénario possible décrivant les changements d'intensité au niveau d'une résonance. Sur la Fig.4.4 nous schématisons tous les chemins qui sont susceptibles d'interférer entre eux. Sur ce schéma on suppose que l'atome incident arrive avec une énergie incidente perpendiculaire vérifiant la condition de résonance. Le canal 0 n'étant presque pas peuplé on suppose que tous les atomes se retrouvent dans le canal 1 après échange d'un vecteur réciproque avec la surface (chemin bleu). L'atome peut aussi se retrouver dans le canal 1 en passant par un état lié (chemin orange). Ces deux chemins quantiques interfèrent et donnent lieu à un profil de Fano pour la résonance. Il y a également la possibilité qu'un atome dans le canal 0 passe directement dans l'état lié en échangeant 2 vecteurs



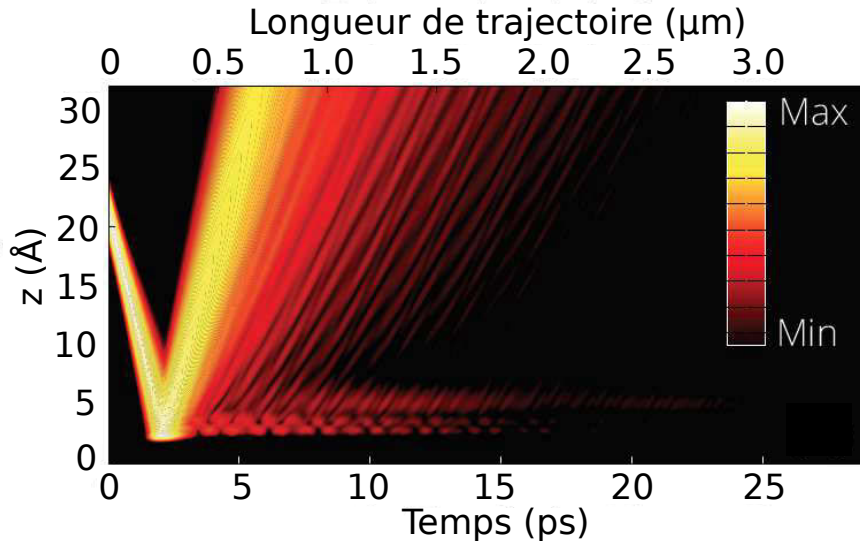


Figure 4.5: Evolution spatio-temporelle d'un paquet d'ondes  ${}^4\text{He}$  incident selon la direction  $\langle 110 \rangle$  d'une surface de  $\text{LiF}(100)$ . Le dernier plan atomique de surface se situe à  $z = 0$  et la position du puits attractif est à  $3\text{\AA}$  au-dessus de la surface.

du réseau réciproque. Cependant échanger une quantité de moment égal à  $2G_y$  coûte plus cher énergétiquement qu'échanger 2 fois un vecteur  $G_y$ . En effet, l'énergie associée à l'échange de  $n$  vecteurs du réseau réciproque est  $\frac{n^2 G_y^2}{2m}$  et les éléments de la matrice de couplage (qui sont donnés par les coefficients de Fourier du potentiel atome-surface) sont exponentiellement décroissants avec le nombre  $n$  [78]. Il est alors peu probable que le chemin en pointillé contribue significativement à l'intensité des canaux 0 et 1 lors de la diffraction.

Une autre manière de comprendre le phénomène de résonances est de considérer l'atome incident comme un paquet d'ondes et de visualiser le rôle du temps lors de l'interaction. Comme expliqué précédemment, les largeurs des résonances donnent accès à leur temps de vie  $t$  par la relation  $\Delta E_{izt} \sim \hbar$  qui peut être relié à la distance  $L$  parcourue au-dessus la surface par  $L = v_x t$  où  $v_x = \sqrt{\frac{2E_i}{m}}$  est la vitesse du mouvement rapide. Pour la résonance de l'état lié à  $-|\epsilon_0|$  la largeur expérimentale est de  $0.5 \text{ meV}$  correspondant à  $1.3 \text{ ps}$  c'est-à-dire que l'atome est piégé dans la direction verticale, perpendiculaire à la surface, pendant  $1.3 \text{ ps}$  et continue de voyager à quelques Angstrom au-dessus du dernier plan atomique de la surface. Pour des atomes d'énergie totale de  $300 \text{ eV}$ , ce temps de piégeage correspond à une distance parcourue de  $0.3 \mu\text{m}$ .

Il est possible de suivre la dynamique du paquet d'ondes du point de vue théorique en résolvant l'équation de Schrödinger dépendante du temps. Sur la Fig.4.5 nous avons tracé la probabilité de présence  $\rho(z, t)$  moyennée le long de la direction "y", définie par  $\rho(z, t) = \frac{1}{L_y} \int_0^{L_y} |\psi(y, z, t)|^2 dy$  pour un atome de  ${}^4\text{He}$  d'énergie totale de  $300 \text{ eV}$  incident selon la direction  $\langle 110 \rangle$  d'une surface de  $\text{LiF}(100)$ . A l'instant initial, l'atome d'hélium est modélisé par un paquet d'ondes gaussien  $\psi_0 = e^{-ik_z z - (z-z_0)^2/\sigma^2}$  avec un vecteur d'onde moyen  $k_z = 3 \text{ u.a.}$  et une

largeur  $\sigma = 2.96 \text{ u.a.}$  de telle sorte à couvrir une gamme d'énergie perpendiculaire de 4 à 30 meV. Le calcul suppose une surface parfaite sans terme de décohérence. L'atome, initialement dans le vide, impacte la surface à environ  $3\text{\AA}$  du dernier plan atomique et est réfléchi. La partie réfléchie la plus brillante sur la Fig.4.5 correspond à l'intensité allant dans les ordres 0,  $\pm 1$  et  $\pm 2$ . Cette partie réfléchie est élargie par rapport au paquet d'ondes incident puisqu'il comporte différents vecteurs d'onde perpendiculaires présents dans les faisceaux diffractés. A une distance d'environ  $3\text{\AA}$  au dessus de la surface, une partie du paquet d'ondes est piégée dans les états liés et oscille (selon  $z$ ) dans le puits attractif. Du fait du temps de vie des résonances, des portions du paquet d'ondes sont relâchées jusqu'à des temps de 15 ps correspondant à quelques  $\mu\text{m}$  de distance parcourue au-dessus de la surface. Cette intensité issue des résonances vient interférer avec l'intensité simplement réfléchie par la surface et crée des oscillations d'intensité clairement visibles dans la zone  $t > 10 \text{ ps}$  et  $z > 10 \text{ u.a.}$  Ce sont ces interférences destructives qui sont responsables de la chute d'intensité du canal 1 au niveau des résonances sur la Fig.4.3 et qui produisent les profils de Fano.

Nous voulons maintenant discuter de façon phénoménologique des facteurs de décohérence permettant d'expliquer la différence de contraste des pics de résonance (Théorie et expérience) sur la Fig.4.3. Rappelons que l'expérience permettant d'obtenir les résultats de la Fig.4.3 a été réalisée à température ambiante, sur une surface qui, bien que clivée, présente des défauts de surface. Une manière d'introduire les effets de décohérence dans la méthode de paquets d'ondes est de remplacer l'énergie  $\epsilon_j$  des états liés par une énergie complexe  $\epsilon_j + i\delta_j/2$  où  $\delta_j$  inclut les effets de décohérence de façon phénoménologique. Sur la Fig.4.6 nous montrons l'effet des processus de décohérence (avec  $\delta_j = 1 \text{ meV}$  ou  $\delta t \approx 10^{-12} \text{ s}$ ) qui introduisent un canal de fuite et permettent de retrouver qualitativement des données expérimentales.

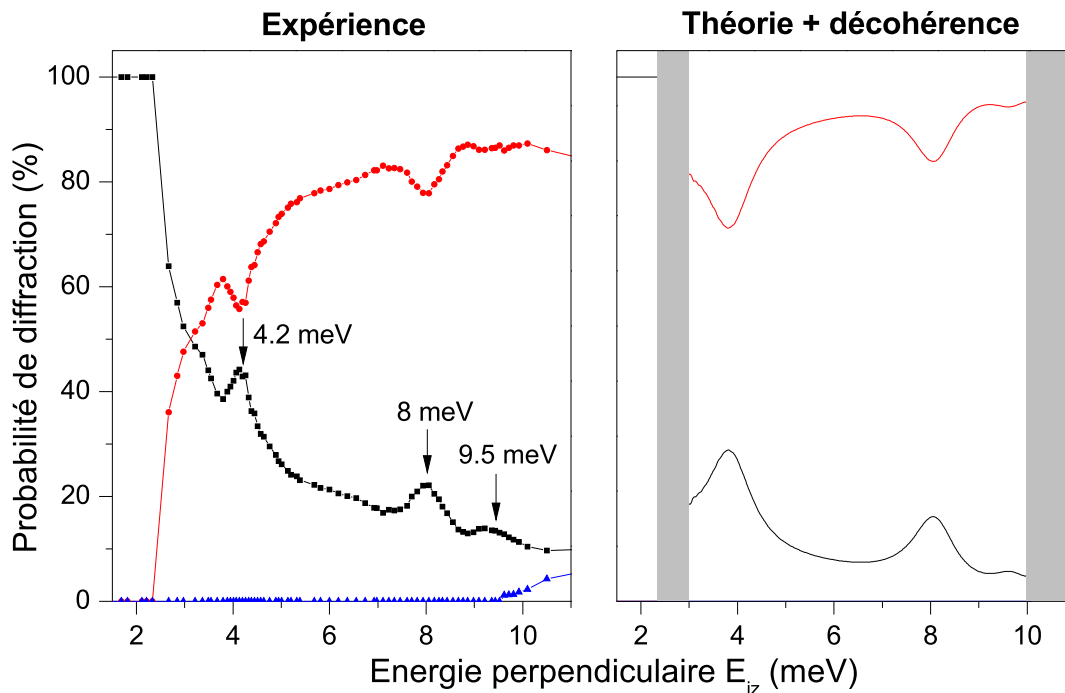


Figure 4.6: Comparaison entre les intensités relatives des canaux de diffraction entre l'expérience (à gauche) et le résultat théorique (à droite) basé sur la propagation de paquet d'ondes en incluant un terme phénoménologique de décohérence. Les bandes grises indiquent les parties du calcul qui n'ont pas convergé à cause de la présence des seuils d'ouverture des ordres 1 et 2.

### 4.3 Structure de bande

Jusqu'à présent nous nous sommes intéressé à l'évolution des résonances en fonction de l'énergie perpendiculaire. De manière générale, les résonances peuvent également être suivies en réalisant des scans azimutaux (en faisant varier  $\Gamma$ ) en maintenant l'énergie perpendiculaire ( $E_{iz}$ ) constante. En combinant toutes ces tranches ( $\Gamma, E_{iz}$ ) il est alors possible de reconstruire une carte de diffraction 2D permettant de suivre le comportement des résonances avec l'angle azimutal. Ce type de graphe est souvent utilisé en physique de la matière condensée (mais pas seulement) sous le nom de courbe de dispersion.

Sur la Fig.4.7 nous présentons le résultat de l'ordre 0 des calculs d'équations couplées pour la diffraction d'hélium 4 à 300 eV en incidence proche de la direction  $\langle 110 \rangle$  d'une surface de LiF. Pour  $\Gamma = 0^\circ$  nous retrouvons la coupe en énergie perpendiculaire de la Fig.4.3. Les lignes vertes représentent la dispersion linéaire des seuils de diffractions correspondant aux différents ordres de diffraction indiqués sur la figure. Les droites de dispersion des seuils sont données par l'équation

$$E_z = \frac{(nG_y)^2}{2m} + \frac{nG_y k_i \Gamma}{m} \quad (4.3)$$

L'évolution des résonances en fonction de l'angle azimutal est linéaire, parallèle à la droite du

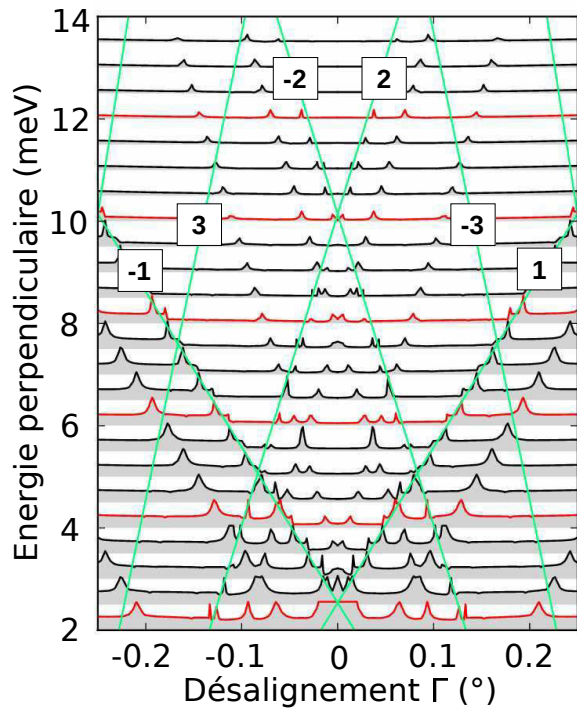


Figure 4.7: Coupes azimutales calculées pour l'intensité spéculaire diffractée pour un atome d'hélium 4 à 0.3 keV en incidence proche de la direction  $\langle 110 \rangle$  d'une surface de LiF(001). Chaque courbe est calculée à énergie perpendiculaire constante, en faisant varier l'angle azimutal  $\Gamma$ . Les courbes rouges correspondent aux énergies  $E_{iz} = 2, 4, 6, 8, 10$  et  $12$  meV. Les droites vertes sont les droites de dispersion des seuils dont l'ordre  $n$  associé est indiqué par un chiffre.

seuil:

$$E_z = \frac{(nG_y)^2}{2m} + \frac{nG_y k_i \Gamma}{m} + \epsilon_j$$

où  $\epsilon_j$  est l'énergie ( $<0$ ) de l'état lié. Par exemple, à partir de la droite labellisée "2" nous comptons 4 droites qui lui sont parallèles correspondant aux 4 états liés du potentiel atome-surface.

Du point de vue expérimental, nous avons également suivi l'évolution des résonances en fonction de l'angle de désalignement  $\Gamma$ . Pour chaque coupe à énergie perpendiculaire constante, nous avons relevé la position des pics et présentons le résultat sur la Fig.4.8. La plage angulaire est plus restreinte que celle de la Fig.4.7 du fait qu'un fort désalignement azimutal rend plus sensible aux facteurs de décohérence thermique et ne permet plus d'identification des pics de résonance.

Outre les points dans le cas aligné de la Fig.4.3, nous confirmons sur la Fig.4.8 que la dispersion des résonances est linéaire et parallèle aux droites des seuils associés. A noter qu'à la position de la première zone de Brillouin, pour  $G_y/2$ , le repliement des droites de dispersion montre (dans la théorie) un gap  $< 0.01$  meV, dix fois inférieur à la largeur des résonances. Nous en concluons que les effets de structure de bande (par exemple évitement de croisement ou interférences entre résonances) sont trop petits pour la diffraction d'atomes rapides et demanderaient une étude plus approfondie.

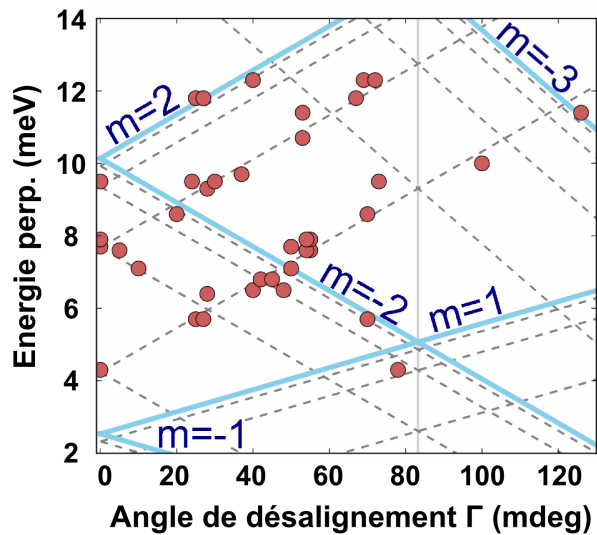


Figure 4.8: Structure de bande de la diffraction résonante d'atomes d' $^4\text{He}$  (300eV) en incidence proche de la direction  $\langle 110 \rangle$  du LiF. Les droites bleues sont les droites de dispersion des seuils données par l'Eq.4.3 et les ronds rouges les données expérimentales. La ligne grise verticale délimite la première zone de Brillouin donnée pour un désalignement correspondant à  $G_y/2$ .

### \*\*\* Résumé \*\*\*

En conclusion de ce chapitre, nous avons montré, expérimentalement, qu'il est possible de piéger dans le puits attractif de seulement 10 meV d'une surface de LiF, des atomes d'Hélium d'énergie totale de 0.3 keV. Cette étude, appuyée et confrontée à des calculs de diffraction quantique, a montré qu'un atome reste piégé de façon cohérente au-dessus de la surface sur des longueurs allant jusqu'à 200 nm, avant de ressortir du puits attractif soit par échange de moment, soit de façon non élastique et/ou non cohérente. Avec la diffraction d'atomes rapides nous pensons qu'il sera possible d'avoir des diagnostic sur les processus de décohérence à l'échelle du micron. Par exemple, la possibilité de refroidir la surface, qui, rappelons le, était à 20°C pendant les expériences de ma thèse, offrira certainement de nouvelles idées sur l'interaction entre un système quantique et son environnement. En effet que, contrairement à la diffraction d'atomes thermiques, la géométrie en incidence rasante fait que l'atome d'hélium interagit avec des centaines d'atomes de la surface avant d'atteindre le détecteur.

\*\*\*

## Chapter 5

### Etude de la diffraction d'hélium sur GaAs(100)

Les développements technologiques liés à la physique des semi-conducteurs hétérostructures [79] ont modifié complètement notre vie de tous les jours. Il est en effet difficile d'imaginer le monde actuel sans les systèmes de télécommunication basés sur lasers doubles hétérostructures [80], sans les diodes lasers hétérostructures [81], sans les transistors bipolaires hétérostructures [82], sans la technologie HEMT (High Electron Mobility Transistor) dont les hautes fréquences sont utilisées pour les téléphones portables, la télévision satellitaire et les équipements radars. Les matériaux hétérostructures sont également utilisés dans les cellules solaires [83] pour des applications spatiales et terrestres.

Les développements de la technique MBE (Molecular Beam Epitaxy) pour la croissance de semi-conducteurs de haute qualité grâce à un contrôle précis de la quantité de matière déposée et sa composition chimique, ont permis la création de dispositifs de plus en plus sophistiqués, en particulier les boîtes quantiques [84] et le laser IR à cascade quantique [85]. La plupart de ces avancées ont utilisé le GaAs comme matériau de base grâce à ses propriétés de grande mobilité électronique et à son gap permettant l'émission de lumière visible et IR. Nous avons par conséquent choisi d'étudier l'homoépitaxie, c'est à dire la croissance de GaAs sur une surface GaAs(100) comme point de départ pour l'étude de la diffraction d'atomes rapides en conditions dynamiques. Le cliché de diffraction GIFAD sur GaAs(100) montre une grande richesse d'informations. Nous montrons qu'il peut être expliqué par l'interférence d'onde de matière au sein de la maille de surface, et est bien reproduit par un calcul quantique de diffraction d'équations couplées, basé sur un potentiel DFT de la surface. Pour finir, nous montrons que GIFAD est compatible pour le suivi de croissance de surface, offrant une méthode robuste pour l'étude de croissance couche par couche et la transition de phase.

## 5.1 En statique

Cette partie est consacrée à l'étude de la diffraction d'atomes rapides d'hélium sur une surface semi-conductrice de GaAs(100) à l'équilibre thermodynamique. En volume, le GaAs est de type zinc-blende avec un paramètre de maille de 5.65 Å. L'écart entre les plans de Ga et de As est de 1.41 Å dans la direction (100). Lorsque la surface est chauffée (entre 400 et 700°C) sous flux d'arsenic, les atomes en surface se réorganisent avec une organisation différente de celle du volume.

Nous allons dans un premier temps nous intéresser à la phase  $\beta_2(2 \times 4)$  de GaAs(100). Les clichés obtenus expérimentalement présentent un très grand nombre d'ordres de diffraction. Nous allons montrer qu'un potentiel DFT, couplé à un calcul quantique de diffraction, est bien adapté pour expliquer cette richesse d'informations. Dans un second temps, on montrera que ce potentiel DFT peut s'appliquer à une autre phase, par exemple la  $c(4 \times 4)$ .

### 5.1.1 Phase $\beta_2(2 \times 4)$ de GaAs(100)

Depuis 1999 [86], après une trentaine d'années d'investigations utilisant des électrons [87, 88, 89], des photons [90, 91] et des études STM [92, 93], les scientifiques ont conclu que la phase  $\beta_2(2 \times 4)$  est la phase stable apparaissant dans le diagramme de phase de GaAs(100) sous flux d'arsenic, entre 520 et 620°C. Les études théoriques basées sur les calculs DFT apparaissent seulement à la fin des années 90 [94, 95, 96], en raison du grand nombre d'atomes de la maille élémentaire de surface. La structure atomique de la phase  $\beta_2$  est maintenant bien identifiée. C'est pourquoi nous avons choisi cette phase comme prototype pour l'étude statique et dynamique de la diffraction.

La Fig.5.1 montre la position des atomes de Ga et de As dans la phase  $\beta_2$  ainsi que les vues de profil dans les directions [110] et [1-10]. La cellule élémentaire de volume est représentée par le carré de côté "a", tourné à 45° par rapport à la maille élémentaire de surface (rectangle gris de  $8 \times 16 \text{Å}^2$ ). Il est important de noter que dans la direction [1-10] le profil de la maille (en bas) présente une vallée large et profonde. Ceci explique le grand nombre d'ordres de diffraction observés et pourrait aussi donner lieu à des diffusions multiples. Par diffusions multiples nous voulons dire que l'atome rebondit plusieurs fois sur l'équipotentielle correspondante à son énergie perpendiculaire incidente.

La partie répulsive du potentiel He-surface a été calculée par Fabio Finocchi (INSP) au moyen de la DFT dans l'approximation GGA[97] en utilisant le code VASP[98]. La maille (ou motif périodique) utilisée pour le calcul est composé de 13 couches (une couche est composée soit d'atomes de Ga, soit de As). Après relaxation des positions atomiques, le potentiel  $V(x, y, z)$  entre l'atome d'hélium et la surface est calculé en plaçant l'atome de He à certaines positions

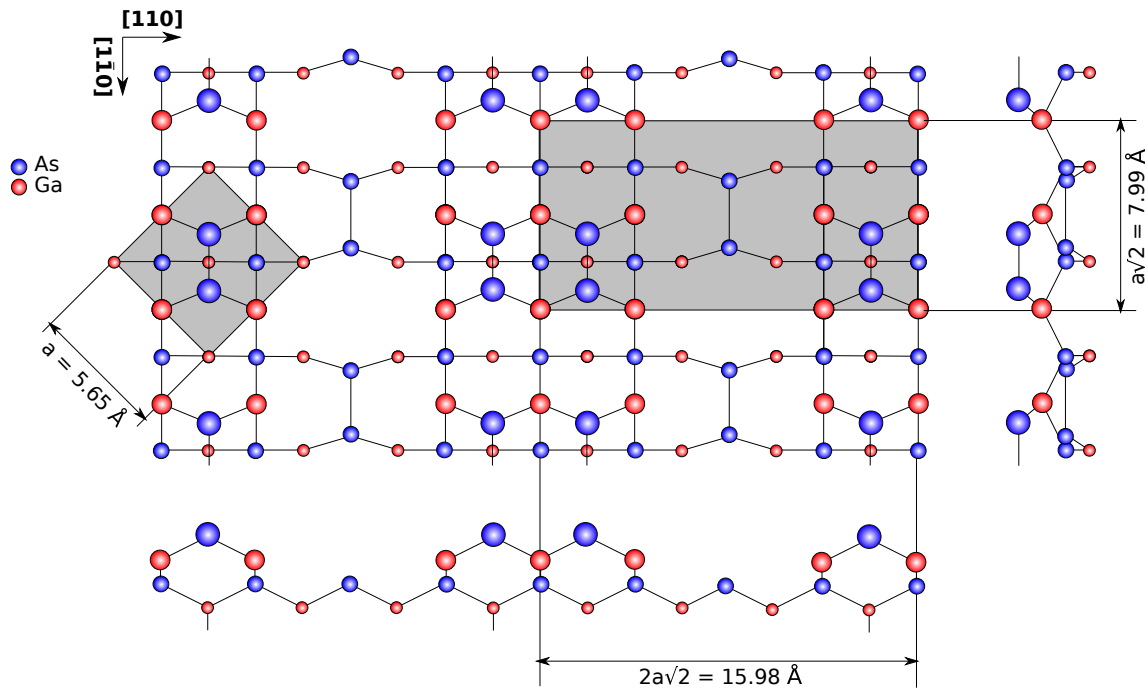


Figure 5.1: Schéma de la phase  $\beta_2(2 \times 4)$  (rectangle gris) de la surface de GaAs(100). On montre aussi la maille carrée en volume, de côté “a”. Les projections de la position des atomes dans les directions [110] et [1-10] sont représentées en bas et à côté de la figure. Les boules du dernier plan atomique sont représentées avec un plus grand diamètre.

(x,y) puis en faisant varier z de 0.5 à 5Å. Afin de réduire le temps de calcul, i.e. de ne pas calculer le potentiel sur un trop grand nombre de points de la grille, nous avons choisi d’interpoler le potentiel  $V(x, y, z)$  en fittant le potentiel DFT par des potentiels binaires de type ZBL [23]

$$V(x, y, z) = \sum_{As, Ga} \frac{a_{1As}}{r_{As}} e^{-b_{1As} r_{As}} + \frac{a_{2As}}{r_{As}} e^{-b_{2As} r_{As}} + \frac{a_{1Ga}}{r_{Ga}} e^{-b_{1Ga} r_{Ga}}$$

avec  $r_{As, Ga} = \sqrt{(x - x_{As, Ga})^2 + (y - y_{As, Ga})^2 + (z - z_{As, Ga})^2}$  où la somme porte sur les positions des atomes de As et Ga dans la maille élémentaire. Le résultat de la procédure de fit donne les paramètres suivant (en unité atomique):

$$\begin{aligned} a_{1As} &= 37.545 & b_{1As} &= 1.124 & a_{2As} &= -19.326 & b_{2As} &= 1.023 \\ a_{1Ga} &= 30.42 & b_{1Ga} &= 1.542 & & & & \end{aligned}$$

Le puits attractif résultant de ce potentiel possède une profondeur de 9 meV, en accord avec la Ref.[99].

La phase  $\beta_2(2 \times 4)$  possède un grand nombre de directions de canalisation. Parmi celles-ci, nous avons retenu la direction [1-10] (voir Fig.5.1) que l’on va détailler dans la suite. La Fig.5.2



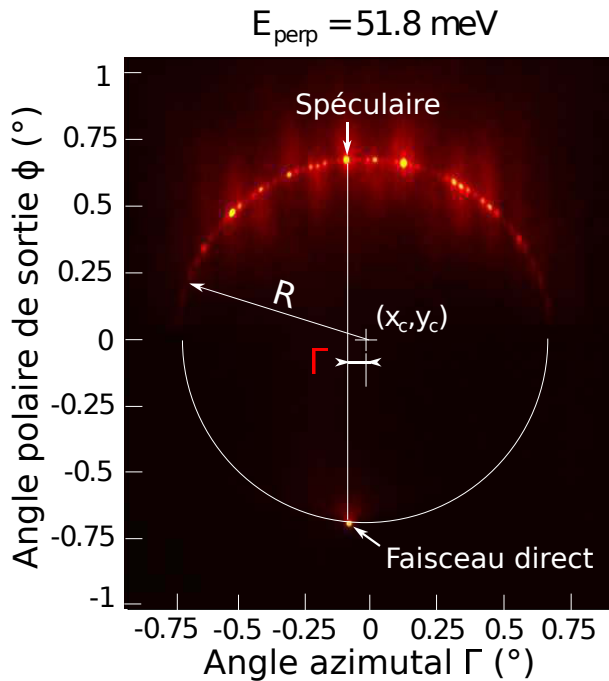


Figure 5.2: Cliché de diffraction pour  ${}^4\text{He}$  à 400 eV en incidence le long de la direction  $[1-10]$  de la phase  $\beta_2(2 \times 4)$  de  $\text{GaAs}(100)$  avec un angle d'incidence  $\phi_{in} = 0.65^\circ$  et un angle azimutal  $\Gamma = -0.06^\circ$ . Le cercle de Laue de rayon  $R$  est centré en  $(x_c, y_c)$ . L'angle de désalignement azimutal  $\Gamma$  est également représenté.

montre un cliché de diffraction obtenu pour des atomes d'hélium à 400 eV en incidence proche de la direction  $[1-10]$  avec les angles  $\phi_{in} = 0.65^\circ$  et  $\Gamma = -0.06^\circ$ . Ceci est équivalent à une énergie perpendiculaire de 51.8 meV et à un angle de désalignement égale à 2 fois la séparation angulaire entre 2 ordres de diffraction. Les spots de diffraction sont alignés sur le cercle de conservation de l'énergie et possèdent la même largeur à mi hauteur que le faisceau incident, attestant d'une très bonne qualité de surface. Une cinquantaine d'ordres de diffraction est résolue présageant une forte corrugation de surface.

Le potentiel final, obtenu après fit du potentiel DFT est présenté sur la Fig.5.3, où l'on montre les équipotentielles (en meV) du potentiel moyenné dans la direction  $[1-10]$  (Fig.5.3a) ainsi que l'équipotentielle à 120 meV du potentiel 3D (Fig.5.3b). Les lignes équipotentielles de la Fig.5.3a montrent une amplitude de corrugation de  $3.4\text{\AA}$  au maximum, c'est 10 fois plus profond que la corrugation de la surface de  $\text{LiF}$  dans la direction  $[110]$ . D'autre part, la cellule élémentaire présente 4 puits aux positions  $y = 0, 3L_y/8, 5L_y/8$  et  $L_y$  qui vont interférer entre eux. Le cliché de diffraction final présentera la période de la cellule élémentaire modulée par les différentes périodes à l'intérieur de la maille. Le cas de 2 périodes au sein de la maille (en analogie avec l'expérience de la double fente d'Young) a été étudié dans la Ref.[100].

L'alignement azimutal est crucial pour l'interprétation des données. Il faut en effet que le centre du cercle de Laue soit sur la droite verticale reliant l'ordre 0 au faisceau direct (voir Fig.5.2). Du fait du grand nombre d'ordres de diffraction observés, l'alignement angulaire azimutal (angle  $\Gamma$ ) est délicat. A ceci s'ajoute que les ordres de diffraction oscillent rapidement avec le vecteur d'onde  $k_{iz}$  ou de façon équivalente  $E_{iz}$ . Afin de rendre compte de la structure du cliché de diffraction nous avons tracé la carte de diffraction en fixant l'énergie totale des atomes d'hélium à 400 eV et en faisant varier l'angle d'incidence. Sur la Fig.5.4 nous présentons l'évolution des intensités relatives des ordres de diffraction (théorie et expérience) en fonction

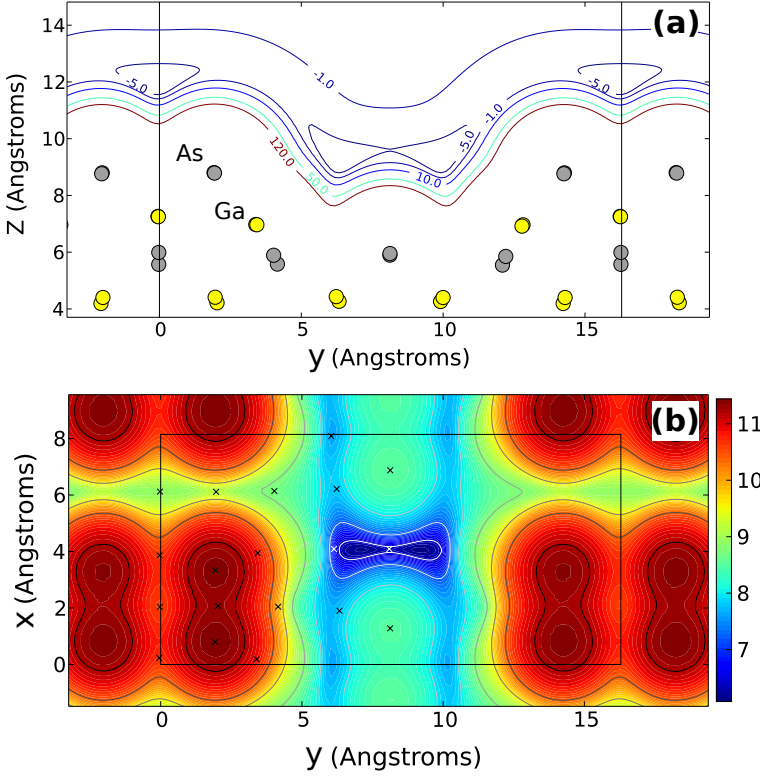


Figure 5.3: a) Equipotentielle (en meV) du potentiel He-GaAs moyenné le long de [1-10] et (b) isopotentielle  $Z(x, y)$  donnée par  $V(x, y, Z) = 120 \text{ meV}$ . L'axe x est orienté le long de [1-10] et l'axe y le long de [110]. Les croix indiquent les positions où le potentiel He-surface a été calculé par DFT.

de l'énergie  $E_{2D} = \frac{k_{iz}^2}{2m} + \frac{k_{iy}^2}{2m}$ . Le projectile est He à 400 eV en incidence sur la phase  $\beta_2$  de GaAs(100) avec un désalignement de  $k_{iy} = -2G_y$  par rapport à la canalisation [1-10]. On identifie un motif en forme de chaînon (représenté en bas à gauche de la figure) qui semble paver la carte de diffraction. Pour mesurer la sensibilité des atomes d'hélium au potentiel sondé, observons les oscillations de l'ordre 2 de diffraction. A  $k_{2D} = 7.5 \text{ \AA}^{-1}$ , les oscillations théoriques et expérimentales de période  $k_{2D} = 0.9 \text{ \AA}^{-1}$  sont parfaitement en phase. En revanche, après une dizaine d'oscillations, vers  $k_{2D} = 15 \text{ \AA}^{-1}$ , les oscillations sont quasiment en opposition de phase. Ceci se traduit sur l'amplitude de corrugation par un changement de  $0.1 \text{ \AA}$  seulement (voir Fig.5.5). Compte tenu de l'incertitude des calculs DFT ( $\sim 10 \text{ meV}$ ) nous pouvons affirmer que l'accord entre la théorie et l'expérience est satisfaisant[101].

Nous allons voir que l'approche "raytracing" avec prise en compte des différences de marche associées développée dans la section 2.2.3 permet de comprendre la partie "quasi-speculaire" de la carte de diffraction. Cela correspond donc aux trajectoire qui rebondissent presque verticalement, proche du pic spéculaire, et qui ont donc "rebondi" sur les portions "horizontales" du potentiel (fig.5.3), soit ici celles qui sont caractérisées par  $|n| \lesssim 10$ . La Fig.5.5 permet de visualiser les différents contributions à l'intensité diffractée des trajectoires (rayons) qui interfèrent au sein de la maille. On constate que:

- Les trajectoires (1), (2) et (3) formant le petit puits (panneau (a)) sont responsables d'une oscillation lente de périodicité  $k_{iz} = \pi/\Delta_{12} \approx 4.5 \text{ \AA}^{-1}$  comme on peut observer sur le panneau (d). La situation est similaire à celle étudiée dans le cas du LiF, où les ordres pairs et impairs oscillent en opposition de phase. A la différence que ce sont des paquets

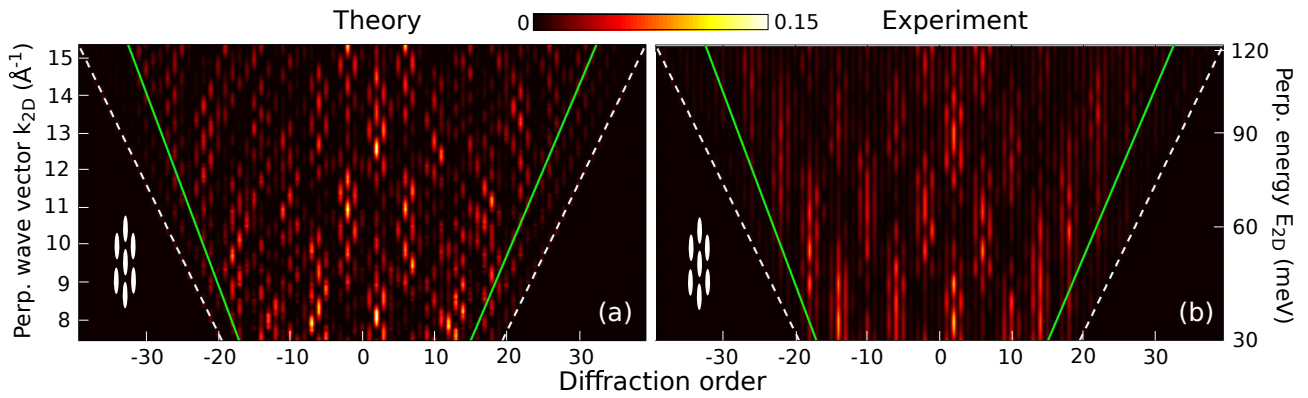


Figure 5.4: Carte de diffraction pour  ${}^4\text{He}$  incident le long de la direction  $[1-10]$  de la phase  $\beta_2(2 \times 4)$  de  $\text{GaAs}(100)$  avec un angle de désalignement  $\Gamma$  correspondant à  $-2G_y$ . La probabilité de diffraction est tracée en fonction de l'ordre de diffraction et du vecteur d'onde perpendiculaire, exprimé en  $\text{\AA}^{-1}$ . (a) Résultat théorique par équations couplées et (b) données expérimentales obtenues avec  $E_i = 400$  eV. Les lignes pointillées délimitent l'ouverture des ordres de diffraction et les lignes continues vertes montrent la position du rainbow classique dû au petit puits formé par les 2 As (voir lignes pointillées verticales de la Fig.5.3a).

de 3 ordres qui oscillent en opposition de phase tous les  $n = 4$ , dans le cas du GaAs.

- Les panneaux (b) et (e) montrent le résultat d'interférence entre les points (1), (3), (4) et (6). Une structure en chaîne est bien identifiable (panneau (e)) avec les ordres  $n = \dots -10, -6, -2, 2, 6, 10\dots$  sombres. Les ordres éteints s'expliquent par le fait que l'interférence entre les points (1) et (3) est toujours destructive pour ces ordres. En effet,  $\alpha_3 - \alpha_1 = nG_y \frac{L_y}{4} = n\frac{\pi}{2}$  donc les ordres  $n = 2, 6, 10\dots$  correspondent à une différence de phase de  $\pi$  et sont donc éteints. On a le même raisonnement pour les points (4) et (6). La structure en chaîne vient du fait que les systèmes de points (1)-(3) et (4)-(6) sont espacés de  $L_y/2$ , donnant une opposition de phase des ordres impairs par rapport aux ordres pairs. Enfin, les maillons de la chaîne oscillent avec une période rapide donnée par  $k_{iz} = \pi/\Delta_{34} \approx 0.9\text{\AA}^{-1}$ .

Finalement le panneau (f) montre la carte de diffraction en tenant compte de toutes les contributions des trajectoires qui se réfléchissent aux points du panneau (c). La carte de diffraction en (f) est obtenue pour  $\Delta_{45} = \Delta_{56} = \Delta_{12} = \Delta_{34}/5$ , a contrario dans le cas  $\Delta_{45} \neq \Delta_{12}$ , la carte de diffraction se brouille et les motifs en forme de chaînon sont moins contrastés.

Dans l'approche interférométrique nous avons considéré les interférences entre trajectoires ayant subies une seule réflexion sur l'équipotentielle. En effet, si on s'écarte peu des parties plates de l'équipotentielle, l'angle oblique  $\theta$  après réflexion reste proche de  $0^\circ$ . La situation est radicalement différente lorsque l'atome est incident sur une partie très raide de l'équipotentielle. Un modèle simple, de type "raytracing", où l'atome incident (à  $\theta_i = 0^\circ$ ) subit une réflexion miroir à chaque fois qu'il rencontre l'équipotentielle, est présenté sur la Fig.5.6. Pour cette simulation

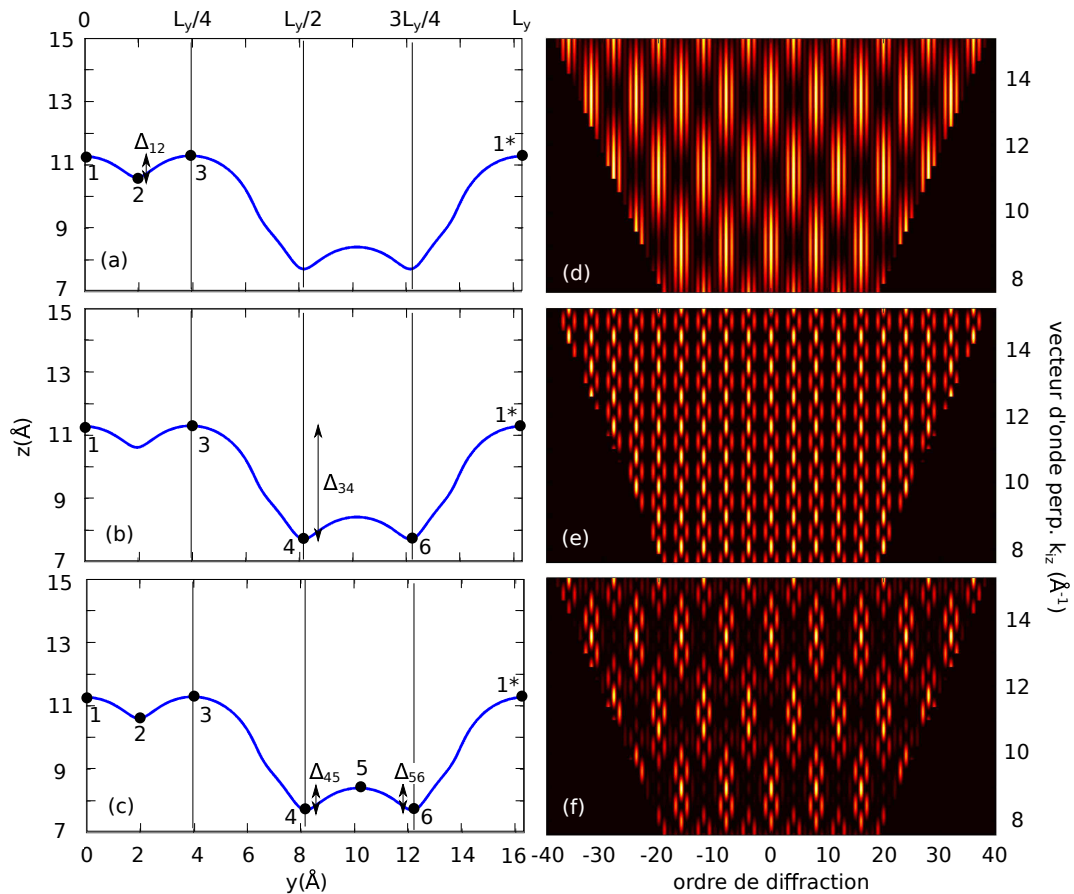


Figure 5.5: Reconstruction de la carte de diffraction par interférence de rayons. Les panneaux (a), (b) et (c) montrent la fonction de corrugation  $\xi(y)$  pour une énergie perpendiculaire de 100 meV ainsi que les points où sont réfléchies les trajectoires. Les panneaux (d), (e) et (f) représentent l'intensité diffractée en faisant interférer les rayons correspondant respectivement aux panneaux (a), (b) et (c). Les  $\Delta$  désignent la profondeur des puits.

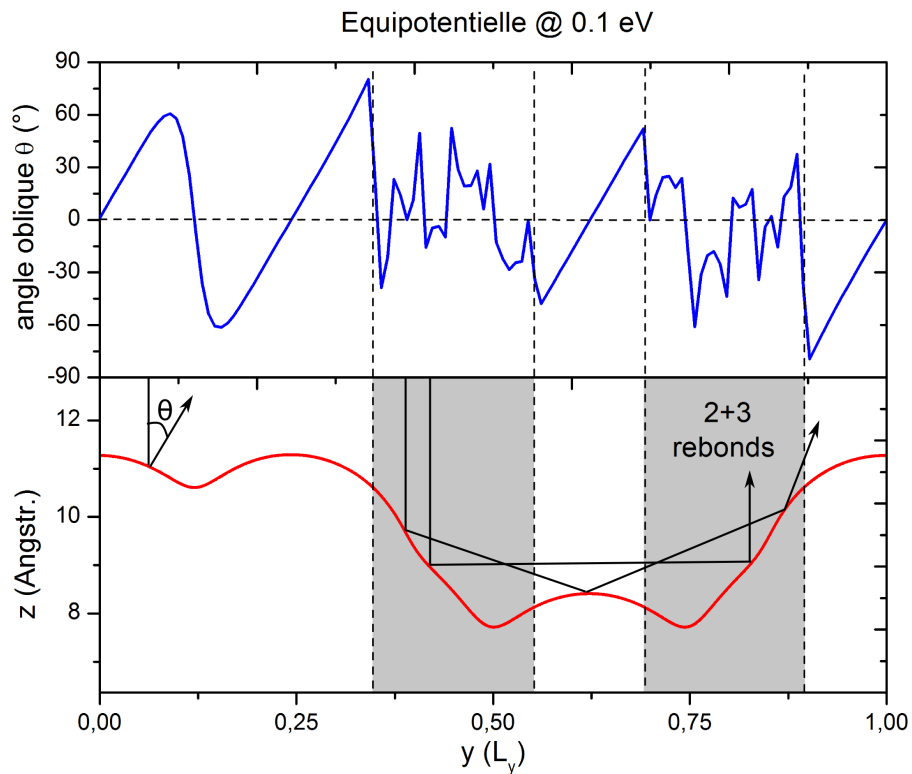


Figure 5.6: Panneau du haut: fonction de déflexion d'un atome incident avec  $\theta = 0^\circ$  dans le plan  $(y,z)$  sur l'équipotentielle à 100 meV de GaAs  $\beta_2(2 \times 4)$ . Panneau du bas: on a représenté 3 trajectoires typiques qui subissent 1,2 et 3 réflexions sur l'équipotentielle. Les parties grisées sont les zones où l'atome rebondit 2 ou 3 fois sur l'équipotentielle.

nous avons fait l'hypothèse de canalisation axiale où l'atome est incident dans le plan  $(y,z)$  avec une énergie perpendiculaire  $E_{iz}$ .

Le panneau du haut montre l'angle de déflexion  $\theta$ , après réflexion(s) sur l'équipotentielle de 100 meV, en fonction du paramètre d'impact  $y$ . Pour certains paramètres d'impact, l'angle de déflexion atteint presque  $90^\circ$ , c'est-à-dire que l'atome ressort quasi parallèle à la surface. De plus, les parties grisées (panneau du bas) indiquent que dans ces régions, l'atome subit 2 ou 3 réflexions. Ceci constitue un phénomène tout à fait nouveau pour la diffraction d'atomes rapides, qui, jusqu'à présent, étudiait des surface peu corruguées.

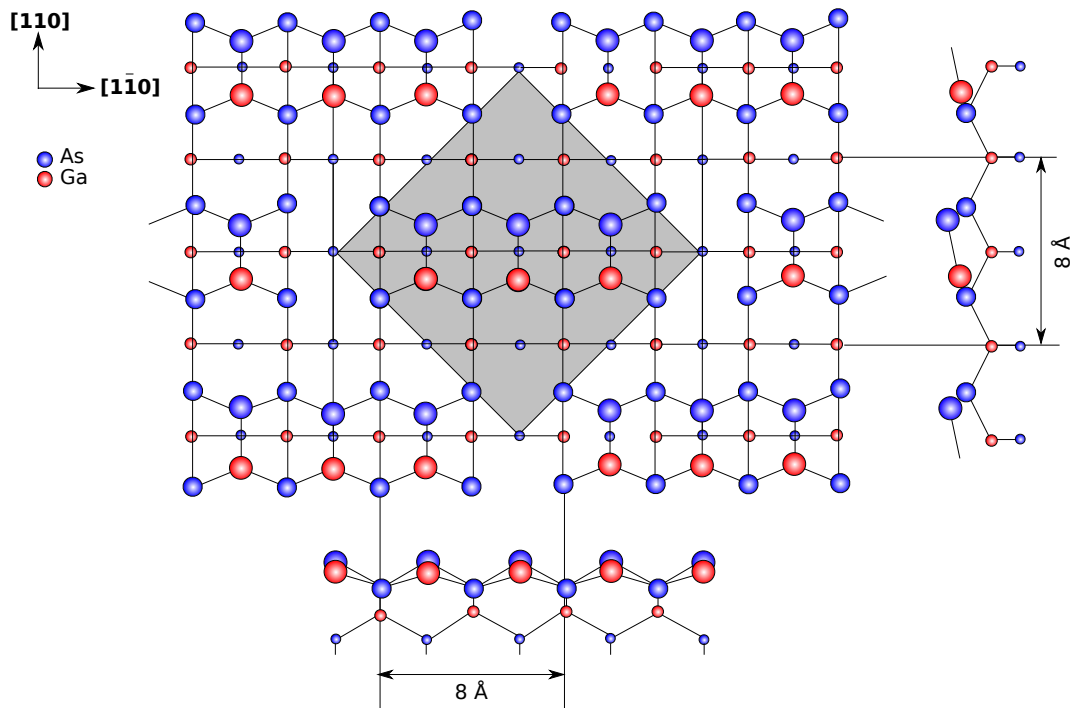


Figure 5.7: Schéma atomique de la phase  $c(4 \times 4)\alpha$  de GaAs(100). Le carré gris délimite la maille élémentaire de surface. La valeur moyenne des potentiels correspond à une périodicité de  $8\text{\AA}$  au lieu de  $16\text{\AA}$  avant moyennage. A noter que sur la projections des atomes sur la direction  $[1-10]$  (en bas) on a l'impression d'une périodicité de  $4\text{\AA}$  car la projection ne donne pas le nombre d'atomes (trois dimère As-Ga à gauche contre deux à droite).

### 5.1.2 Phase $c(4 \times 4)\alpha$ de GaAs(100)

La reconstruction  $c(4 \times 4)$  se présente sous 2 formes, selon la préparation de l'échantillon: la phase  $\alpha$  et la phase  $\beta$ . Chaque phase possède sur le dernier plan atomique 3 dimères, des dimères As-As pour la phase  $\beta$  et des dimères As-Ga pour la phase  $\alpha$ . La structure atomique de la phase  $\alpha$  est représentée sur la Fig.5.7.

Dans les années 90, les travaux expérimentaux et théoriques ne s'accordaient pas sur la structure atomique de la phase  $c(4 \times 4)$ [102]. Ce sont les travaux de A. Ohtake [103] qui ont montré qu'en refroidissant la phase  $\beta_2(2 \times 4)$  pour obtenir la phase  $c(4 \times 4)$ , le type d'arsenic utilisé est discriminant. Lorsque la phase  $\beta_2(2 \times 4)$  est refroidi sous flux d' $As_4$  alors on ne forme que la phase  $\alpha$ . Par contre, sous flux d' $As_2$  on obtient d'abord la phase  $\alpha$  puis un mixte de  $\alpha$  et  $\beta$  et finalement si on refroidit encore on arrive à la phase  $\beta$ .

Notre étude s'est portée sur la phase  $\alpha$  de la reconstruction  $c(4 \times 4)$ . La Fig.5.8 montre les clichés de diffraction obtenus avec des atomes d'hélium de 350 eV le long des directions  $[110]$  (à gauche) et  $[1-10]$  (à droite). Un aspect inhabituel est à noter dans la direction  $[1-10]$  où les ordres centraux ( $n = -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3$ ) sont beaucoup plus intenses que les ordres en périphérie. On peut s'attendre à trouver des parties plates dans le potentiel de surface



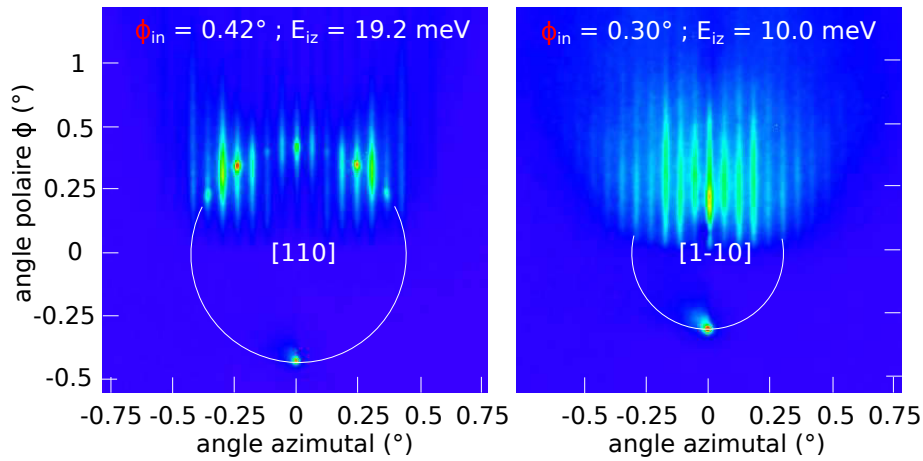


Figure 5.8: Clichés de diffraction sur la phase  $c(4 \times 4)\alpha$  de GaAs(100) dans les directions [110] et [1-10]. Comme fréquemment avec GIFAD, les figures de diffractions sont très différentes dans les deux directions. Pour ces deux directions, l'écart entre pics atteste d'une périodicité de surface de  $8\text{\AA}$ .

contribuant à une réflexion spéculaire.

Afin de tester les potentiels binaires extraits du calcul DFT pour la phase  $\beta_2(2 \times 4)$ , nous avons reconstruit la phase  $c(4 \times 4)\alpha$  en prenant les positions des atomes de As et Ga données par une étude expérimentale de diffraction d'électrons (LEED) dans la Ref.[104]. A partir de ces positions, le potentiel  $V_{2D}(y, z)$  a été calculé en sommant les rangées d'atomes comme expliqué dans la section 2.1.4. L'intensité diffractée est ensuite obtenue en utilisant l'approche semi-classique où l'intensité d'un ordre  $n$  est donnée par  $I_n = \left| \frac{1}{L_y} \int_0^{L_y} e^{-inG_y y + i(k_{iz} + k_{sz})\xi(y)} dy \right|^2$ . La comparaison expérience-théorie est présentée sur la Fig.5.9 pour la direction [110].

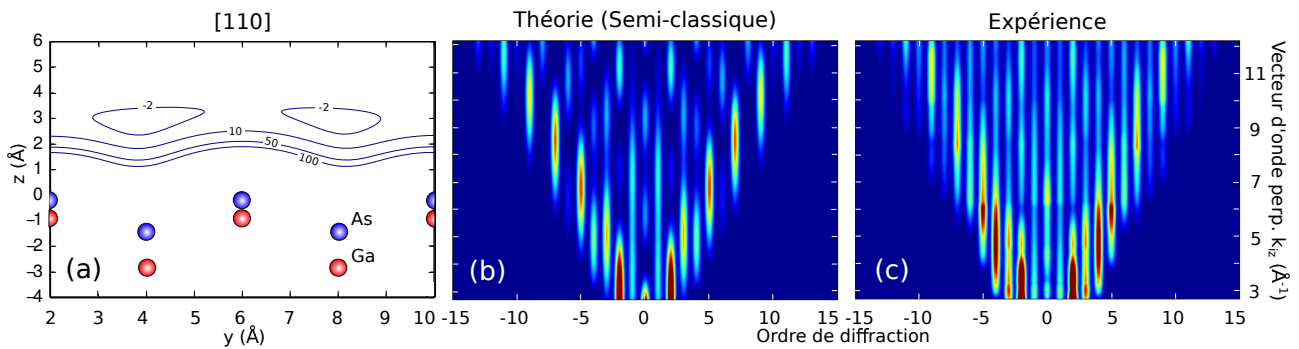


Figure 5.9: Comparaison théorie-expérience pour la diffraction d' $^4\text{He}$  sur la phase  $c(4 \times 4)\alpha$  de GaAs(100) le long de la direction [110]. (a) équipotentielles (en meV) calculées à partir du potentiel moyenné dans la direction [110]. Carte de diffraction théorique (b) en utilisant l'approche semi-classique et la carte de diffraction expérimentale (c). La gamme d'énergie correspondante est (4-80) meV.

Plusieurs éléments confirment l'adéquation entre l'expérience et la théorie. D'abord, on retrouve une intensité plus forte au niveau de l'angle de rainbow qui s'explique par la présence de 2 puits dans la maille. Ensuite, l'oscillation des ordres 2 et -2 avec une période  $k_{iz} = \frac{\pi}{\Delta} \approx 4\text{\AA}^{-1}$

est directement liée à la profondeur des 2 puits valant  $\Delta = 0.76\text{\AA}$  (pour l'équipotentielle à 100 meV). Finalement, au niveau du rainbow et pour  $k_{iz} > 6\text{\AA}^{-1}$ , les ordres impairs sont plus intenses que les ordres pairs, ce qui est également observé sur la théorie. On a donc montré que le potentiel DFT est également adapté à la description d'autre phase de GaAs(100) comme la phase  $c(4 \times 4)$ . Notre compréhension du cliché de diffraction reste néanmoins incomplète, par exemple nous ne savons pas expliquer pourquoi dans la direction [110] les ordres pairs de diffraction sont plus intenses que les ordres impairs sur le cercle de Laue, comme si une périodicité de  $4\text{\AA}$  était finalement importante, au moins pour la composante élastique. (par malchance les ordres +/-2 sont absents sur ce cliché de la Fig.5.8).



## 5.2 Dynamique de surface

Parmi les différentes techniques de diffraction utilisant électrons, ions, atomes et photons, la diffraction d'électrons de haute énergie (RHEED) est particulièrement appropriée au suivi de reconstruction de surface [103, 105] ou de mode de croissance [106, 107] et est utilisée comme diagnostic rapide de l'état de surface. En RHEED les électrons (10-30 keV) interagissent violemment avec les noyaux des atomes de sorte que l'échange de moment ne peut pas être traité comme une somme de petits échanges ni comme provenant d'un seul diffuseur ce qui complique l'interprétation des clichés. En outre les électrons pénètrent quelques plans atomiques sous la surface et cette pénétration conduit au fait que, pour une surface donnée et un angle d'incidence donné, un maximum d'intensité ne correspond pas forcément à une couche complète. Elle correspond également à une perte de sensibilité si l'on souhaite, par exemple construire une couche unique.

Dans cette partie nous présentons les résultats expérimentaux obtenus sur le site de l'INSP. Un dispositif de diffraction d'atomes rapides, installé sur un bati d'épitaxie (MBE) permet de suivre la dynamique de surface.

### 5.2.1 Croissance

Les échantillons de GaAs(100) pour l'étude de la diffraction ont été préparés comme suit: le substrat de GaAs(100) subit une désoxydation à 600°C sous  $\text{As}_4$  créant des trous de 10 nm de profondeur. A ce stade le cliché de diffraction GIFAD montre une intensité diffuse tandis que celui du RHEED contient des spots fins indiquant une surface rugueuse. Après 50 nm de GaAs déposé à 540°C, le cliché RHEED montre des raies de diffraction bien visibles, alors que le fond diffus reste prédominant pour le cliché GIFAD démontrant la plus grande sensibilité de GIFAD. Après 150 nm de GaAs, le cliché GIFAD présente des pics de diffraction intenses.

Les études en croissance ont été réalisées la plupart du temps avec un taux de croissance de  $\sim 0.03$  ML/s et un BEP (Beam Equivalent Pressure)  $\text{As}_4$ :Ga de 30, correspondant à un taux de  $\sim 0.2$  ML/s d' $\text{As}_4$  arrivant sur la surface. Il est également possible d'utiliser un taux de croissance plus élevé, comme 0.5 ML/s, utilisé pour la croissance de composants semi-conducteurs. Mais dans ce cas, la statistique n'est plus suffisante pour la même énergie  $E_i$  des atomes incidents. Augmenter l'énergie des atomes permet d'augmenter la statistique, mais dégrade la partie élastique de la diffraction.

La Fig.5.10 montre les oscillations GIFAD lors de la diffraction d'hélium ( $\phi_{in} = 0.4^\circ$  et  $E_i = 350$  eV) sur la phase  $\beta_2(2 \times 4)$  le long de la direction [110]. Le panneau (c) représente les oscillations d'intensité (normalisée à la valeur référence avant de commencer la croissance) le long du cercle de Laue (courbe noire) et pour l'ordre  $n = 0$  de diffraction (courbe rouge).

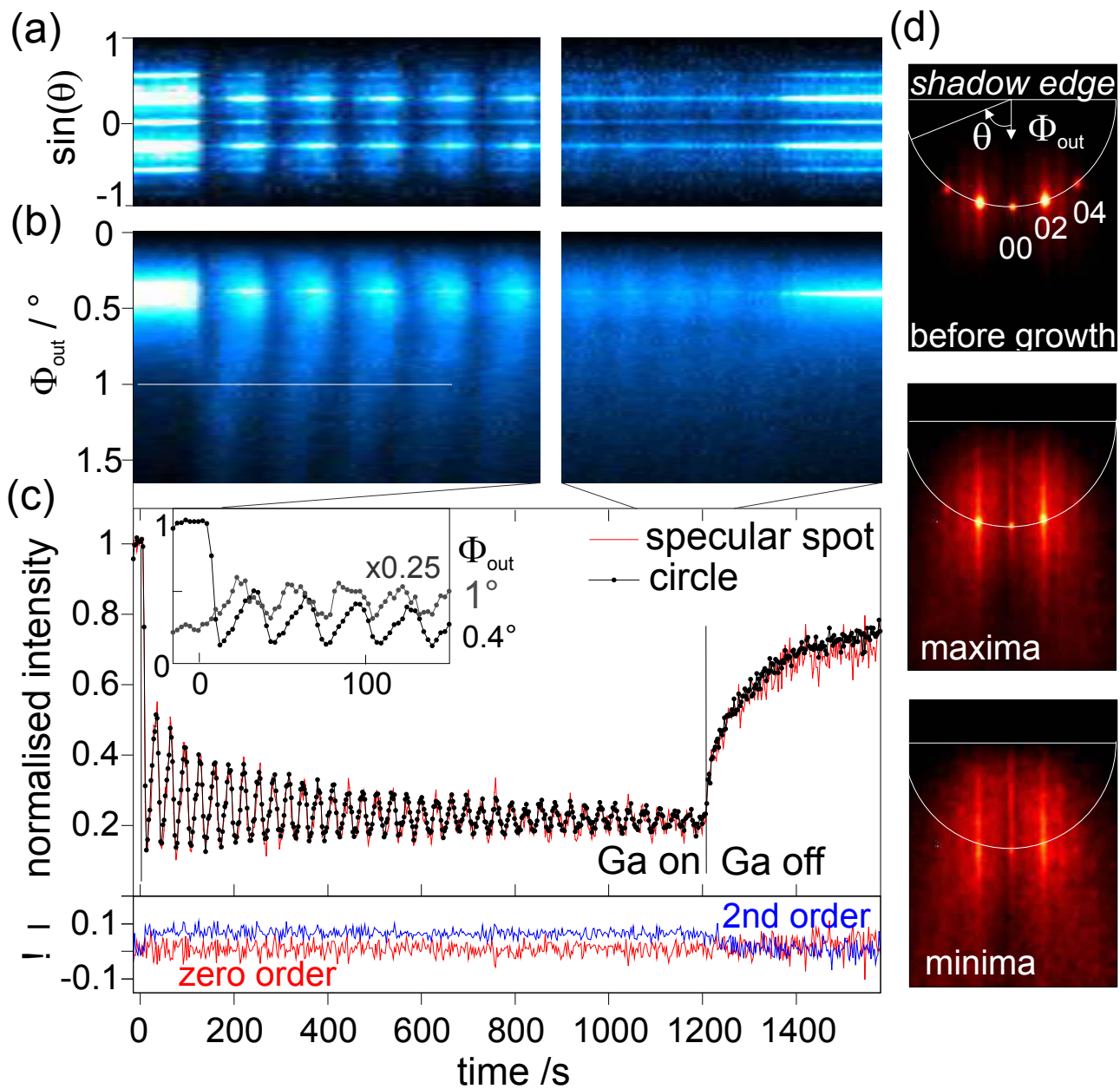


Figure 5.10: Oscillations du signal diffracté pour  $^4\text{He}$  (350 eV) lors de la croissance de la phase  $\beta_2(2 \times 4)$  de GaAs(100) le long de la direction [110]. (a) évolution temporelle de l'intensité présente sur le cercle de Laue. (b) évolution temporelle de l'intensité intégrée selon  $\theta$ . (c) évolution temporelle de l'intensité (normalisée à l'intensité avant le début de la croissance) le long du cercle (courbe noire) et de l'ordre  $n=0$  (courbe rouge). Le cadran tout en bas montre les intensités relatives de l'ordre 0 et 2 en fonction du temps. L'insert en (c) est un zoom des quatre premières oscillations en début de croissance pour  $0.4^\circ$  et  $1^\circ$  d'angle d'incidence. On y voit la forme triangulaire pour la courbe spéculaire ( $0.4^\circ$ ) et l'avance de phase pour la courbe sur-spéculaire. (d) clichés de diffraction avant et pendant la croissance. Figure issue de [20].

Chaque oscillation correspond à une couche de GaAs déposée sur la surface qui se crée par coalescence d'îlots. Si avant que la première couche ne soit finie une seconde s'initie alors l'intensité des ordres de diffraction diminue car la rugosité de surface favorise les effets de diffusion inélastiques. Ce dernier point permet s'expliquer l'atténuation quasi exponentielle de l'enveloppe des oscillations, également observée dans la diffraction d'électrons. Lorsque le flux de Ga est coupé (à 1200 s sur la Fig.5.10c) la surface a le temps de se réarranger et l'intensité diffractée ré-augmente. La remontée se fait en 2 temps: l'un rapide de quelques secondes mettant en jeu les bords de marches et l'autre, plus lent et sur une plus grande échelle, correspondant à la réorganisation de la surface [108].

Le panneau (b) montre l'oscillation de l'intensité selon l'angle  $\phi_{out}$  et plus spécifiquement à un angle superspéculaire ( $1^\circ$ ) où l'intensité est en avance par rapport à l'intensité sur le cercle. La forme en dents de scie des premières oscillations (inset Fig.5.10c) est un indicateur d'une surface composée de 2 couches [109]. La forme sinusoïdale des oscillations par la suite est en accord avec une surface multicouche. Finalement sur la Fig.5.11 (tirée de [20]) nous

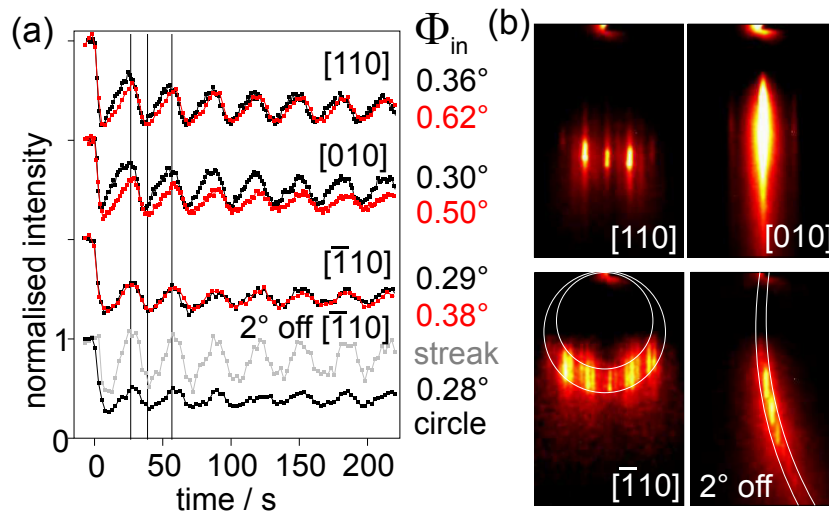


Figure 5.11: (a) Intensité normalisée des oscillations au cours de la croissance de GaAs à  $600^\circ\text{C}$  avec  $^4\text{He}$  (350 eV) pour différents angles d'incidence selon différentes directions cristallographiques. (b) Clichés de diffraction pour les différentes directions.

montrons que le suivi de croissance peut également se faire selon d'autres directions azimutales de la surface (pour une même phase), par exemple le long de la direction [010] et [1-10]. La Fig.5.11a est une preuve de la robustesse de GIFAD par rapport au RHEED puisque quelle que soit la direction choisie les oscillations sont toujours en phase. De plus, même lorsque le faisceau d'hélium n'est pas aligné le long de la direction [1-10] mais arrive avec un angle de désalignement de  $2^\circ$  les oscillations restent identiques à celles observées dans les autres directions. L'ordre  $n = 0$  de diffraction pour un désalignement de  $2^\circ$  exhibe des oscillations bien contrastées (courbe grise). Ceci s'explique par le fait que lors de la croissance, les atomes de Ga et As viennent combler les vallées de la surface qui apparaît, pour un atome d'hélium, beaucoup plus plate, ce qui augmente l'intensité du spéculaire.

## 5.2.2 Transitions de phase

La surface de GaAs(100) possède plusieurs phases selon la température et le flux utilisé pendant la croissance. Parmi ces phases nous nous sommes intéressés aux transitions entre les phases  $c(4 \times 4)$  et  $\beta_2(2 \times 4)$  dont le diagramme de phase, obtenu par la technique RHEED, est présenté sur la Fig.5.12.

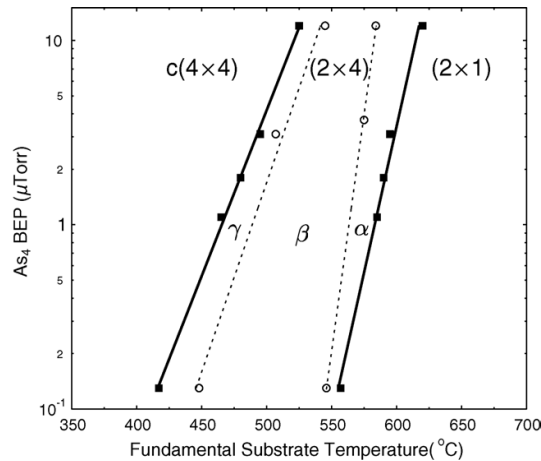


Figure 5.12: Diagramme de phase pour la surface GaAs(100) mesuré par RHEED. Les lignes en trait plein délimitent les 3 phases tandis que les pointillés discriminent les 3 sous-phases de la reconstruction  $\beta_2(2 \times 4)$ . Figure issue de [110].

La transition de phase  $c(4 \times 4) \rightarrow \gamma(2 \times 4) \rightarrow \beta_2(2 \times 4)$  a été réalisée en chauffant, sous flux d'As, la surface de GaAs(100) de 470°C à 490°C. La totalité du film comprend 170 images de 800 ms de temps d'acquisition chacune. La Fig.5.13 résume la transition de phase en quelques images: la première image est la phase  $c(4 \times 4)$  puis la phase  $\gamma(2 \times 4)$  à la fin de la première ligne et début de la deuxième, et finalement la phase  $\beta_2(2 \times 4)$  sur la dernière image de la deuxième ligne. La lecture se fait de gauche à droite et de haut en bas.

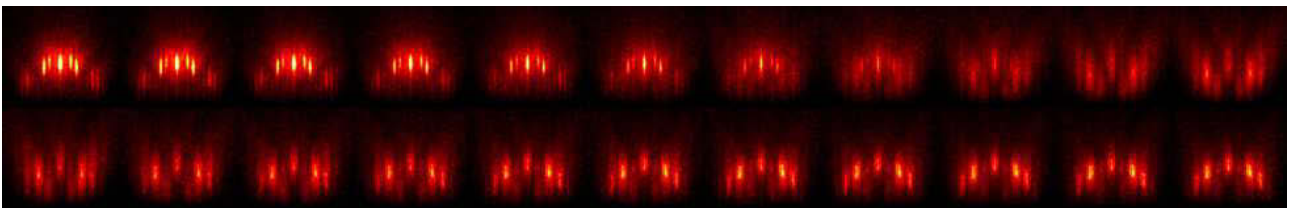


Figure 5.13: Transition de phase de GaAs(100) avec des atomes de  $^4\text{He}$  incident le long de la direction  $[1-10]$  pour une gamme de température de 470°C à 490°C avec une rampe de 0.75°C/min. Chaque image (de 4s) est une somme de 5 images de 800 ms. Entre chaque image s'est écoulé un temps de 80s.

Si la transition de phase s'observe généralement en faisant varier la température de surface, il est également possible de changer de phase pendant la croissance, à température fixe. La Fig.5.14 montre qu'à 465°C (panneaux du bas), lorsque la surface est initialement dans la phase  $c(4 \times 4)$ , une transition de phase a lieu vers la  $\gamma(2 \times 4)$  qui revient vers sa phase de départ dès

que le flux de Ga est coupé. Ce phénomène n'apparaît pas pour une température de 515°C où la surface reste dans la même phase avant et pendant la croissance.

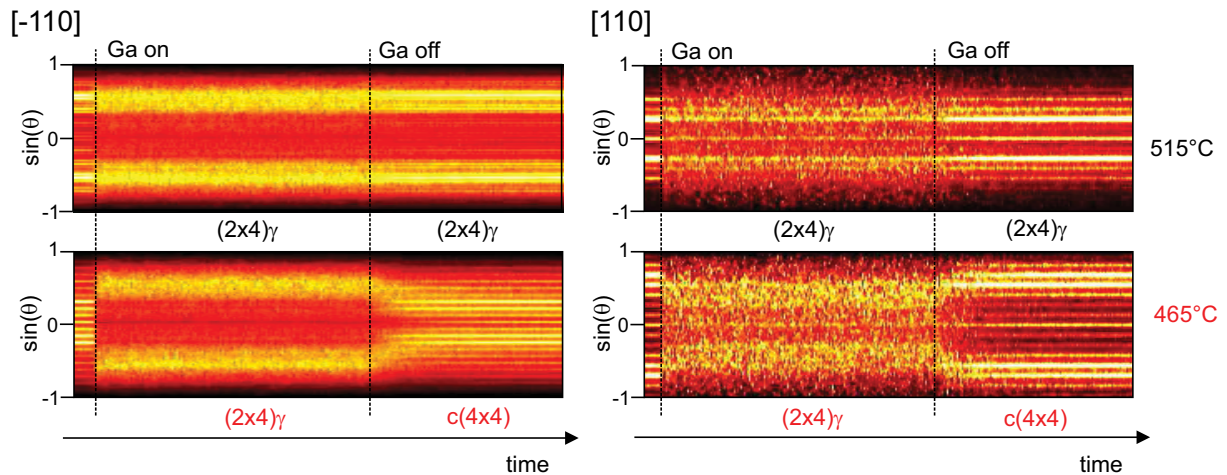


Figure 5.14: Evolution temporelle de l'intensité diffractée sur le cercle de Laue pour une surface de GaAs à température de 515°C (panneaux du haut) et 465°C (panneaux du bas) et pour les directions [-110] et [110]. Fig. issue de supplementary materials [20].

Une explication possible à cette transition de phase est que le Gallium déposé initialement pendant la croissance, sert à former la phase  $\gamma(2 \times 4)$  qui est moins riche en As que la phase  $c(4 \times 4)$ . Pour quantifier la quantité de Ga utilisé pour changer de phase, nous avons tracé les oscillations en croissance de l'intensité diffractée pour différentes températures sur la Fig. 5.15. La courbe rouge à 480°C est déphasée par rapport aux 2 autres courbes de  $\sim 0.40$  ML. Ces  $\sim 0.40$  ML de Ga déposés sont en bon accord avec les 0.5 ML (calculé théoriquement) nécessaire pour changer de phase [111] ainsi que les mesures de RHEED montrant une différence en As de 0.46 ML entre la phase  $(2 \times 4)$  et  $c(4 \times 4)$  [112].

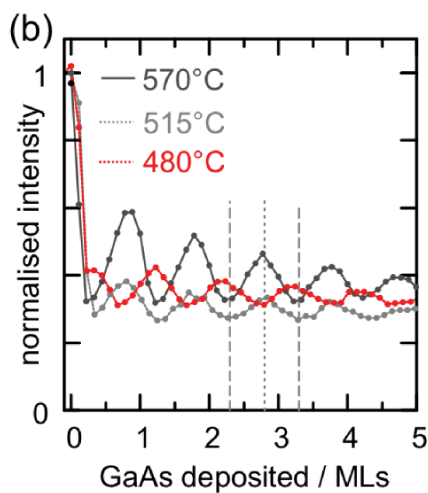


Figure 5.15: Oscillations de l'intensité sur le cercle de Laue pour les premières couches de GaAs déposées, pour 3 températures différentes. Les lignes en pointillées indiquent les positions des maxima et minima pour la courbe à 570°C. Figure issue de [20].

**\*\*\* Résumé \*\*\***

Pour conclure sur ce chapitre, nous avons montré expérimentalement que la diffraction d'atomes rapides est particulièrement bien adaptée au suivi de la croissance en bâti d'épitaxie. Non seulement le flux d'arsenic et de gallium ne perturbe pas le signal mais, même à haute température la qualité des surfaces permet d'obtenir de très belles images de diffraction. Les atomes font d'ailleurs un meilleur travail que les électrons car tous les ordres de diffraction oscillent en phase, indépendamment de la géométrie de diffusion. D'autre part, en mode statique, le calcul quantique de la diffraction calculée sur un potentiel DFT a permis de valider le potentiel sur la phase  $\beta_2(2 \times 4)$  ainsi que sur la phase  $c(4 \times 4)$  de GaAs(100).

Ces résultats ouvrent des perspectives comme appliquées comme la production de couches uniques parfaitement contrôlée. Sur le plan scientifique la comparaison avec des modèles Monte Carlo pendant la croissance devrait permettre de mieux comprendre la partie inélastique. Un autre aspect intéressant serait d'avoir un diagnostic qualitatif (formation de liaisons), pendant la croissance, à travers la variation d'intensité relative des pics de diffraction.

\*\*\*



## Chapter 6

### Diffraction d'hélium sur le graphène

Le graphène est le premier cristal atomique 2D jamais créé [113] alors qu'il était montré, 70 ans plutôt, par Laudau et Peierls, qu'un cristal 2D était thermodynamiquement instable et ne pouvait pas exister [114, 115]. Les électrons se propagent dans le graphène suivant une relation linéaire entre l'énergie et l'impulsion, et se comportent donc comme des fermions de Dirac sans masse [116]. Ceci confère au graphène des mobilités de  $10^6$  m/s rendant possibles son utilisation pour des transistors de haute fréquence [117] ainsi que pour des mode-locked lasers [118]. Les propriétés électroniques, optiques et mécaniques du graphène sont suprêmes: une mobilité électronique de  $2.5 \times 10^5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  [119], un module d'Young de 1 TPa [120], une transmission optique de 97,7% dans l'IR [121] et une imperméabilité complète à n'importe quel gaz [122], au moins en absence de défaut. Il est fort possible que dans 10-20 ans le graphène vienne concurrencer l'électronique du silicium depuis la réalisation d'un transistor hétérostructure à base de graphène [123].

Ces propriétés remarquables du graphène dépendent beaucoup du nombre et du type de défauts, donc du mode de préparation [124]. Les techniques de production les plus répandues sont l'exfoliation mécanique [113] (adhésif sur graphite), la CVD (Chemical Vapor Deposition) [125] et la sublimation sur SiC [126]. La première méthode fournit des échantillons de haute qualité mais petits en taille ( $\sim$ mm). Les 2 autres techniques produisent du graphène de plus grande taille (1 m pour la CVD) mais de qualité moindre.

Dans ce chapitre nous montrons les premiers résultats obtenus lors de la diffraction d'hélium rapide sur une surface de graphène produite sur SiC. Les structures "microscopiques" produites par le squelette hexagonal de carbone et celui plus étendu, dit de moiré correspondant à des oscillations de la feuille de graphène sont identifiées pour 2 orientations azimutales du faisceau par rapport à la feuille de graphène. La forme des pics de diffraction atteste d'une bonne qualité de surface, que ce soit à température ambiante ou à  $800^\circ\text{C}$ . Cette étude préliminaire suggère qu'une étude en temps réel et à haute température est possible pour contrôler le

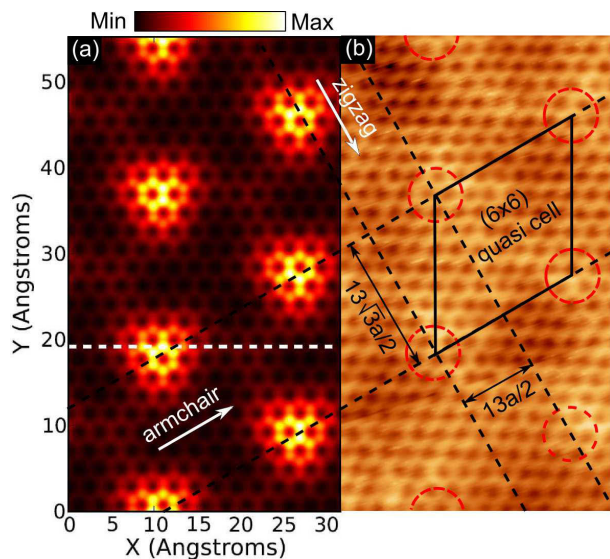


Figure 6.1: (a) Image STM simulée à partir du potentiel He-graphène/SiC(0001) à  $z = 2.3\text{Å}$ . La ligne pointillée blanche sert à l'optimisation du potentiel sur les données expérimentales (b) Image STM du graphène épitaxié sur SiC(0001) (paramètres de scan: 0.1;5.0 nA). La maille ( $6 \times 6$ ) du moiré est représentée en noir et s'appuie sur la modulation (cercles rouge) du graphène par la couche buffer.

mode de croissance du graphène.

## 6.1 Mode de préparation

Le graphène est produit par épitaxie sur un cristal de 6H-SiC(0001) (terminé par Si) dopé à l'azote (résistivité:  $0.04\Omega\text{ cm}$ ; densité de dopant de  $3 \times 10^{18}$  atomes/ $\text{cm}^3$ ). Avant graphitisation, la surface est préparée dans la reconstruction  $3 \times 3$  de SiC, réduisant la densité de défauts [127]. Le graphène est ensuite produit par désorption du Si à  $1325^\circ\text{C}$  [128]. En suivant ce protocole, on crée, en plus d'une couche de graphène, une couche buffer de C, située entre le SiC et le graphène mais qui ne présente pas les propriétés électroniques du graphène [129]. La Fig.6.1 montre une image STM du graphène ainsi préparé où la structure en nid d'abeille et le moiré sont bien identifiés. D'après les images STM on estime que la surface est recouverte à 90% d'une seule couche de graphène. En prenant comme référence la maille de volume du substrat de SiC, la maille élémentaire du graphène sur SiC présente une reconstruction  $6(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  [128], c'est à dire que les axes cristallographiques sont tournés de  $30^\circ$  et que .Cependant, les deux types de bosse prédites par le modèle et observées en STM sont alignées, de sorte que une fois projetées les rangées sont indiscernables et donc tout se passe comme si les les atomes d'hélium sondaient la maille plus petite ( $6 \times 6$ ) représentée par le losange noir. On s'attend donc à une périodicité projetée de  $13\sqrt{3}a/2 = 16\text{Å}$  et  $13a/2 = 9.24\text{Å}$  respectivement.

Le graphène est ensuite transporté à l'air et remis sous UHV pour la caractérisation par diffraction d'atomes. Un chauffage de 15 min à  $600^\circ\text{C}$  permet la désorption d'espèces déposées sur la surface et consécutivement l'observation d'un cliché de diffraction dans les 2 directions azimutales (Fig.6.2). Par ailleurs, des échantillons restés 1 an sur une étagère, montrent, après chauffage, un cliché de diffraction de même qualité qu'un échantillon préparé la veille. Ceci renforce la grande stabilité à l'air et le caractère inerte du graphène.



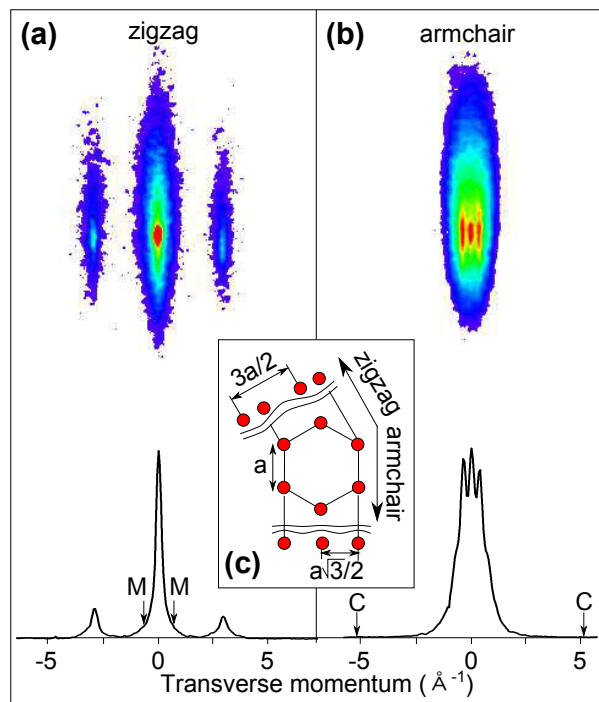


Figure 6.2: (a) Cliché de diffraction pour  ${}^4\text{He}(300\text{eV})$  avec  $\phi_{in} = 0.80^\circ$  le long de la direction zigzag. (b) Cliché de diffraction pour  ${}^4\text{He}(300\text{eV})$  avec  $\phi_{in} = 0.87^\circ$  le long de la direction armchair. L'insert (c) montre la période de surface projetée dans les 2 directions étudiées en fonction de  $a = 1.42\text{\AA}$ . Les flèches labellisées M (C) indiquent la position des pics de diffraction dus au moiré (carbone)

Dans la direction zigzag, l'écart entre les pics de diffraction correspond à une périodicité de  $3a/2 = 2.13\text{\AA}$ , bien loin de la périodicité du moiré mais en parfait accord avec la structure hexagonale des atomes de carbone du graphène. Dans la direction armchair, l'espace entre pics indique une longueur projetée de  $16\text{\AA}$  correspondant bien à la maille  $13\sqrt{3}a/2$  du moiré. Dans la direction zigzag seule la structure carbone est identifiée sur le cliché de diffraction. Les pics du moiré ne sont pas résolus et leurs positions sont indiquées par les flèches labellisées "M" (voir Fig.6.2). A l'inverse, le long de la direction armchair, seuls les pics dus au moiré sont observés (la position des pics dus à la structure carbone, dans le cas où elle serait observée, est indiquée par les flèches labellisées "C"). Nous allons détailler les 2 directions pour comprendre pourquoi le cliché de diffraction ne montre pas à la fois les interférences provenant de la structure carbone en nid d'abeille et la superstructure moiré.

## 6.2 Structure carbone en nid d'abeille

La structure carbone du graphène se révèle lorsque les atomes d'hélium sont incidents le long de la direction zigzag (Fig.6.2a). Pour comparer l'expérience à un calcul quantique de diffraction, nous avons construit le potentiel He-graphène en 2 parties. L'interaction C-He est prise en compte par des potentiels binaires de type Lennard-Jones obtenus dans la Ref.[130]. Il s'agit

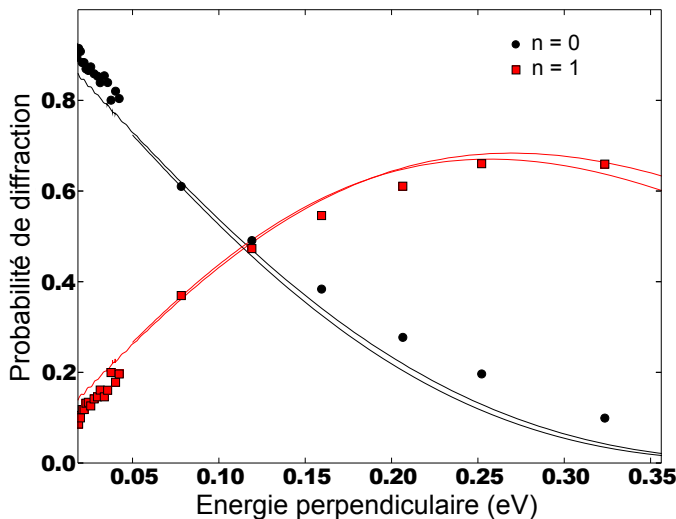


Figure 6.3: Evolution de l'intensité des ordres 0 et  $\pm 1$  de diffraction pour  $^4\text{He}$ -graphène pour des atomes de He (300 eV) incidents le long de la direction zigzag. Les symboles sont les points expérimentaux. Les lignes pleines (en pointillés) sont les courbes théoriques avec (sans) le moiré.

d'un potentiel empirique pour le système He-graphite, ajusté pour reproduire la diffraction d'hélium et les résonances de surface pour des énergies  $< 100$  meV. La structure moiré, c'est-à-dire la position verticale des atomes de C sur la couche de graphène, est tirée d'un calcul DFT de Varchon et al.[129]. La Fig.6.3 montre la comparaison entre les points expérimentaux et le calcul de diffraction quantique le long de la direction zigzag.

La présence du moiré n'affecte quasiment pas l'intensité diffractée d'après la Fig.6.3. Ceci peut s'expliquer par un argument géométrique. En effet, sur la Fig.6.1, le long de la direction zigzag (parallèle à un côté du losange jaune), les bosses du moiré le long d'une rangée sont très espacées ( $32\text{\AA}$ ). De plus, la rangée juste à côté est décalée de  $16\text{\AA}$  par rapport à la première. Cette position particulière des bosses de moiré fait, qu'après moyennage dans la direction zigzag, la structure moiré disparaît, laissant seulement la corrugation de la structure carbone.

Nous voulons maintenant tester le potentiel Lennard-Jones de la Ref.[130] pour une gamme d'énergie perpendiculaire  $> 0.35$  eV. En suivant une approche semi-classique, nous allons donner une forme de potentiel binaire de type Lennard-Jones qui représente bien à la fois la partie petite énergie perpendiculaire ( $< 100$  meV) et la partie haute énergie perpendiculaire ( $> 1$  eV). Le potentiel binaire de la Ref.[130] pour He-graphite s'écrit:

$$v_i(|\vec{r} - \vec{r}_i|) = 4\epsilon \left( \frac{\sigma^{12}}{|\vec{r} - \vec{r}_i|^{12}} - \frac{\sigma^6}{|\vec{r} - \vec{r}_i|^6} \right)$$

avec  $\epsilon = 1.34$  meV et  $\sigma = 2.75\text{\AA}$  où  $\vec{r}$  désigne la position de l'atome d'hélium et  $\vec{r}_i$  la position de l'atome de carbone "i". Nous reprenons la technique de canalisation axiale le long des rangées, discutée dans la section 2.1.4. Le potentiel cylindrique d'une rangée est donnée

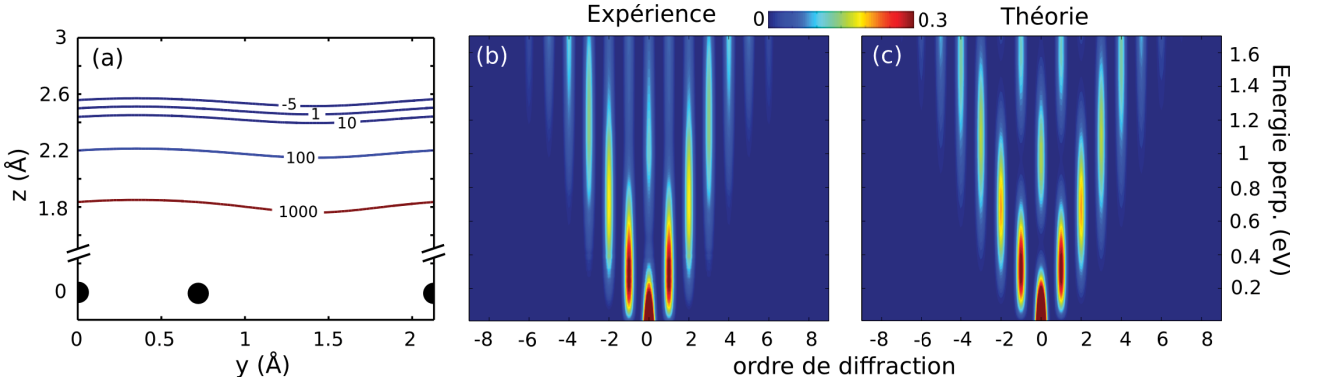


Figure 6.4: Comparaison expérience-théorie pour la diffraction de  $^4\text{He}$  sur graphène dans la direction zigzag. (a) équipotentielles (en meV) du potentiel  $V_{2D}$ . Les ronds noirs marquent la position (projetée) des atomes de C. (b) carte de diffraction expérimentale et (c) carte de diffraction semi-classique.

par

$$\begin{aligned}
 v_j(|\vec{\rho} - \vec{\rho}_j|) &= 8\epsilon \frac{n_{zz}}{d_{zz}} \left( \sigma^{12} \int_0^\infty \frac{1}{(x^2 + |\vec{\rho} - \vec{\rho}_j|^2)^6} dx - \sigma^6 \int_0^\infty \frac{1}{(x^2 + |\vec{\rho} - \vec{\rho}_j|^2)^3} dx \right) \\
 &= \pi\epsilon \frac{n_{zz}}{d_{zz}} \left( \frac{63}{64} \frac{\sigma^{12}}{|\vec{\rho} - \vec{\rho}_j|^{11}} - \frac{3}{2} \frac{\sigma^6}{|\vec{\rho} - \vec{\rho}_j|^5} \right)
 \end{aligned}$$

avec  $n_{zz} = 1$  la densité d'atomes le long de la direction zigzag et  $d_{zz} = a\sqrt{3}$ . Par la suite nous présentons (Fig.6.4) le potentiel  $V_{2D}(y, z)$  obtenu en modifiant la valeur de  $\sigma$  afin de reproduire la diffraction à des énergies  $> 1\text{eV}$ . Nous avons pris  $\sigma = 2.90\text{\AA}$  et  $\epsilon = 1.34\text{ meV}$ .

L'amplitude de corrugation dans la direction zigzag est faible ( $\sim 0.07\text{\AA}$  à  $100\text{ meV}$ ). Cela explique le faible nombre d'ordre de diffraction observé. Globalement le potentiel de LJ reproduit bien les données expérimentales à petite et haute énergie perpendiculaire. A haute énergie perpendiculaire l'accord est moins bon car la diffraction devient de plus en plus inélastique, à cause du facteur de Debye-Waller.

Il est également intéressant de comparer le potentiel He-graphène au potentiel He-graphite. Nous n'avons pas mesuré la diffraction sur le graphite (car les domaines cristallins sont trop petits et mosaïques), par contre il est possible de comparer la forme et la profondeur du puits attractif de surface. Le potentiel planaire s'obtient en intégrant selon  $\rho$ :

$$\begin{aligned}
 V_0(z) &= 2\pi n_s 4\epsilon \left( \sigma^{12} \int_0^\infty \frac{\rho}{(z^2 + \rho^2)^6} d\rho - \sigma^6 \int_0^\infty \frac{\rho}{(z^2 + \rho^2)^3} d\rho \right) \\
 &= 2\pi n_s \epsilon \left( \frac{2}{5} \frac{\sigma^{12}}{z^{10}} - \frac{\sigma^6}{z^4} \right)
 \end{aligned} \tag{6.1}$$

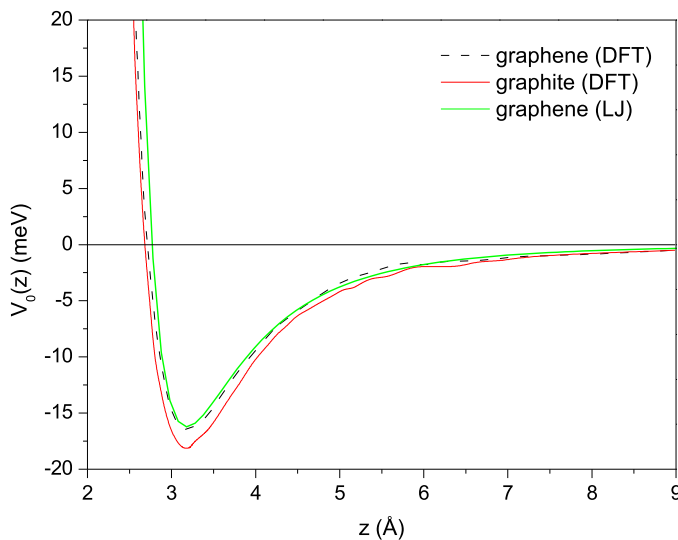


Figure 6.5: Potentiels planaires du graphène et du graphite. La courbe rouge et celle en tirets noirs sont issues de [131]. La courbe verte provient du potentiel Lennard-Jones (LJ) donnée par l'Eq.6.1. La courbe verte a été déplacée en  $z$  de  $+0.28\text{\AA}$  pour permettre une meilleure comparaison.

avec  $n_s$  la densité d'atomes (en  $\text{\AA}^{-2}$ ) dans la maille élémentaire de surface. Sur la Fig.6.5 nous montrons le puits attractif du potentiel  $V_0(z)$  issu du potentiel LJ ainsi que les potentiels DFT de la Ref.[131]

Les courbes issues du calcul DFT montrent que les potentiels attractifs du graphène et du graphite sont très similaires. Les positions des états liés dans ces potentiels sont en effet très proches ( $\pm 1$  meV) [131]. De plus, notre potentiel Lennard-Jones optimisé sur les données expérimentales à haute énergie ( $>1$  eV) montre une partie attractive en très bon accord avec les calculs DFT.

### 6.3 Structure moiré

Nous venons de voir que dans la direction zigzag, les atomes d'Hélium sondent la structure carbone et ne sont pas sensibles au moiré. Le long de la direction armchair, i.e. à  $30^\circ$  de la direction zigzag, la situation est radicalement différente. En effet, dans la direction armchair, les rangées de carbone sont séparées de  $a\sqrt{3}/2 = 1.23\text{\AA}$  (voir Fig.6.2) soit une distance 1.7 fois plus petite que dans la direction zigzag. Ceci a pour conséquence que la corrugation dans la direction armchair est (10 fois) plus petite que dans la direction zigzag. Les atomes d'He voient donc la structure carbone comme un miroir. D'autre part, dans la direction armchair les bosses dues au moiré se trouvent alignées. Sur la Fig.6.1b) il est clair que dans la direction armchair, les cercles rouges sont tous alignés en rangées avec une distance inter-rangées égale à  $13\sqrt{3}a/2 = 16\text{\AA}$ .

Dans la direction armchair nous observons par conséquent que la structure moiré. Nous avons néanmoins indiqué (Fig.6.2b) par des flèches labellisées (C) la position des pics de diffraction dus à la structure carbone. La Fig.6.6 montre l'évolution des ordres de diffraction en fonction de l'énergie perpendiculaire incidente. Les courbes avec tirets sont le résultat des intensités

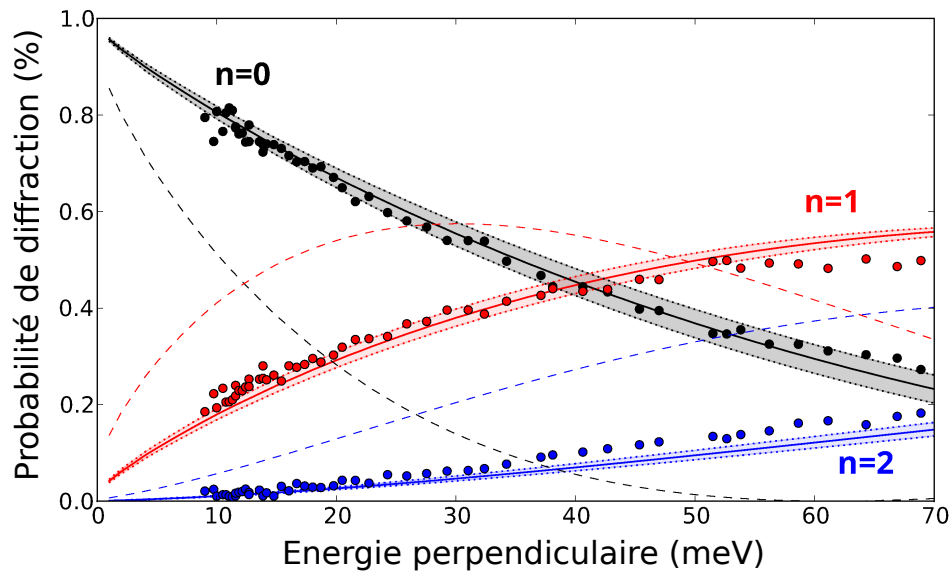


Figure 6.6: (a) Probabilités de diffraction pour les ordres  $0, \pm 1$  et  $\pm 2$  pour  ${}^4\text{He}$  (300eV) sur graphène le long de la direction armchair. Les symboles sont les points expérimentaux. Les traits pointillés sont le résultat des calculs de Varchon et al. Les traits pleins sont les résultats obtenus en multipliant la corrugation de Varchon et al. par un facteur 0.66. Les bandes colorées correspondent à une incertitude de  $0.02\text{\AA}$  sur l'amplitude de corrugation.

diffraction en prenant l'amplitude de corrugation de Varchon et al.[129]. Les bandes pleines sont le résultat du calcul quantique de diffraction en multipliant la corrugation de Varchon et al. par un facteur 0.66. L'amplitude de corrugation finale est  $0.27 \pm 0.02\text{\AA}$ , représentée par les bandes colorées sur la Fig.6.6.

### \*\*\* Résumé \*\*\*

Pour conclure, nous avons montré que la diffraction d'atomes d'hélium rapides sur le graphène SiC(0001) donne accès à l'amplitude de corrugation de la structure carbone dans la direction zigzag et celle du moiré dans la direction armchair. Ce découplage est rendu possible car la maille élémentaire du moiré est tournée à  $30^\circ$  par rapport à la maille élémentaire de l'hexagone carbone.

GIFAD s'avère être un candidat prometteur pour suivre la croissance en temps réel du graphène. Vers  $1300^\circ\text{C}$  de nouvelles couches de graphène sont créées dont la corrugation chute de 50% pour chaque nouvelle couche [132]. Un tel changement de corrugation devrait être immédiatement visible sur le cliché de diffraction.

\*\*\*

## Chapter 7

### Conclusion

Nous avons présenté, grâce à un effort commun théorie-expérience au sein du laboratoire, les avancées expérimentales (faible divergence du faisceau d'atomes, préparation de surface) ainsi que les modèles physiques (diffraction classique, semi-classique et quantique) permettant de mieux comprendre les expériences de diffraction d'atomes rapides sur des surfaces. Les similitudes avec les expériences récentes d'interférométrie atomique et moléculaire ont permis d'approcher le problème de diffraction d'onde de matière sous l'angle nouveau de la dé-cohérence quantique. En particulier, l'observation de résonances de Fano dans l'intensité des ordres de diffraction est la preuve que la cohérence de l'onde de matière est préservée sur des distances de  $0.2 \mu m$  pour des atomes d'hélium de 300 eV d'énergie totale. Sur le plan pratique, nous avons identifié deux régimes bien différents d'utilisation de GIFAD. A faible énergie perpendiculaire ( $E_{\perp} < 20 meV$ ) GIFAD, tout comme la diffraction d'hélium thermique (en HAS  $E \approx 30 meV$ ) permet de mesurer les états liés et donc le puits de potentiel résultant des forces de van der Waals. A plus haute énergie perpendiculaire, vers  $E_{\perp} \approx 100 meV$  (inaccessible à HAS) l'effet des forces de Van der Waals devient négligeable et GIFAD permet alors de "voir" directement la densité électronique de surface comme le ferai un AFM avec une pointe "parfaite" puisque formée d'un unique atome d'hélium.

D'autre part, nous avons montré que la diffraction d'atomes rapides est particulièrement bien adaptée au suivi de la dynamique de croissance de semi-conducteurs (GaAs) par épitaxie. GIFAD permet d'analyser les transitions de phase et les reconstructions. Ces résultats sur la croissance rendent compatible la diffraction d'atomes rapides avec le dépôt de matière par jet moléculaire (MBE), au même titre que la diffraction d'électrons (RHEED), avec l'avantage d'être sensible uniquement à la dernière couche. Finalement, nous avons observé avec succès la diffraction sur le graphène en exhibant la composante due au moiré et celle due au carbone. Tirant profit des résultats sur la croissance de semi-conducteurs, nous pensons qu'il est possible de suivre la croissance à haute température ( $\sim 1000^{\circ}C$ ) du graphène avec la diffraction d'atomes

rapides. Un outil de diagnostic de la qualité du graphène en croissance est en effet souhaité car la qualité du graphène conditionne ses propriétés extraordinaires.

## References

- [1] G. Thomson, “Experiments on the diffraction of cathode rays,” *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, pp. 600–609, 1928.
- [2] C. Davisson and L. H. Germer, “Diffraction of electrons by a crystal of nickel,” *Physical Review*, vol. 30, no. 6, p. 705, 1927.
- [3] L. De Broglie, *Recherches sur la théorie des quanta*. PhD thesis, Migration-université en cours d’affectation, 1924.
- [4] K. Heinz, “LEED and DLEED as modern tools for quantitative surface structure determination,” *Reports on Progress in Physics*, vol. 58, no. 6, p. 637, 1995.
- [5] I. Estermann and O. Stern, “Beugung von molekularstrahlen,” *Zeitschrift für Physik*, vol. 61, no. 1-2, pp. 95–125, 1930.
- [6] D. Farias and K.-H. Rieder, “Atomic beam diffraction from solid surfaces,” *Reports on Progress in Physics*, vol. 61, no. 12, p. 1575, 1998.
- [7] E. Hulpke and G. Benedek, *Helium atom scattering from surfaces*. Springer-Verlag, 1992.
- [8] A. Jardine, H. Hedgeland, G. Alexandrowicz, W. Allison, and J. Ellis, “Helium-3 spin-echo: Principles and application to dynamics at surfaces,” *Progress in Surface Science*, vol. 84, no. 11, pp. 323–379, 2009.
- [9] A. Schüller, S. Wethekam, and H. Winter, “Diffraction of fast atomic projectiles during grazing scattering from a LiF (001) surface,” *Physical Review Letters*, vol. 98, no. 1, p. 016103, 2007.
- [10] P. Rousseau, H. Khemliche, A. Borisov, and P. Roncin, “Quantum scattering of fast atoms and molecules on surfaces,” *Physical Review Letters*, vol. 98, no. 1, p. 016104, 2007.



- [11] N. Bundaleski, H. Khemliche, P. Soullisse, and P. Roncin, “Grazing incidence diffraction of keV helium atoms on a ag (110) surface,” *Physical Review Letters*, vol. 101, no. 17, p. 177601, 2008.
- [12] M. Busch, A. Schüller, S. Wethekam, and H. Winter, “Fast atom diffraction at metal surface,” *Surface Science*, vol. 603, no. 3, pp. L23–L26, 2009.
- [13] H. Khemliche, P. Rousseau, P. Roncin, V. Etgens, and F. Finocchi, “Grazing incidence fast atom diffraction: An innovative approach to surface structure analysis,” *Applied Physics Letters*, vol. 95, no. 15, p. 151901, 2009.
- [14] A. Schüller, M. Busch, S. Wethekam, and H. Winter, “Fast atom diffraction from superstructures on a fe (110) surface,” *Physical Review Letters*, vol. 102, no. 1, p. 017602, 2009.
- [15] J. Seifert, M. Busch, E. Meyer, and H. Winter, “Surface structure of alanine on cu (110) studied by fast atom diffraction,” *Physical Review Letters*, vol. 111, no. 13, p. 137601, 2013.
- [16] M. Arndt, O. Nairz, J. Vos-Andreae, C. Keller, G. Van der Zouw, and A. Zeilinger, “Wave-particle duality of c60 molecules,” *nature*, vol. 401, no. 6754, pp. 680–682, 1999.
- [17] A. D. Cronin, J. Schmiedmayer, and D. E. Pritchard, “Optics and interferometry with atoms and molecules,” *Reviews of Modern Physics*, vol. 81, no. 3, p. 1051, 2009.
- [18] T. Juffmann, H. Ulbricht, and M. Arndt, “Experimental methods of molecular matter-wave optics,” *Reports on Progress in Physics*, vol. 76, no. 8, p. 086402, 2013.
- [19] M. Debiossac, A. Zugarramurdi, P. Lunca-Popa, A. Momeni, H. Khemliche, A. Borisov, and P. Roncin, “Transient quantum trapping of fast atoms at surfaces,” *Physical Review Letters*, vol. 112, no. 2, p. 023203, 2014.
- [20] P. Atkinson, M. Eddrief, V. Etgens, H. Khemliche, M. Debiossac, A. Momeni, M. Mulier, B. Lalmi, and P. Roncin, “Dynamic grazing incidence fast atom diffraction during molecular beam epitaxial growth of GaAs,” *Applied Physics Letters*, vol. 105, no. 2, p. 021602, 2014.
- [21] J. Lennard-Jones and A. Devonshire, “Diffraction and selective adsorption of atoms at crystal surfaces,” *Nature*, vol. 137, pp. 1069–1070, 1936.
- [22] P. M. Morse, “Diatomic molecules according to the wave mechanics. ii. vibrational levels,” *Physical Review*, vol. 34, no. 1, p. 57, 1929.

- [23] J. F. Ziegler, J. Biersack, and U. Littmark, *The stopping and range of ions in solids*, vol. 1. New York, 1985.
- [24] D. O’connor and J. Biersack, “Comparison of theoretical and empirical interatomic potentials,” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 15, no. 1, pp. 14–19, 1986.
- [25] v. G. Moliere, “Theorie der streuung schneller geladener teilchen i. einzelstreuung am abgeschirmten coulomb-feld,” *Zeitschrift Naturforschung Teil A*, vol. 2, p. 133, 1947.
- [26] A. Schüller, H. Winter, M. S. Gravielle, J. M. Pruneda, and J. E. Miraglia, “He-LiF surface interaction potential from fast atom diffraction,” *Phys. Rev. A*, vol. 80, p. 062903, Dec 2009.
- [27] C. R. Rubiano, G. Bocan, M. Gravielle, N. Bundaleski, H. Khemliche, and P. Roncin, “Ab initio potential for the he-ag (110) interaction investigated using grazing-incidence fast-atom diffraction,” *Physical Review A*, vol. 87, no. 1, p. 012903, 2013.
- [28] J. Seifert, A. Schüller, H. Winter, R. Włodarczyk, J. Sauer, and M. Sierka, “Diffraction of fast atoms during grazing scattering from the surface of an ultrathin silica film on mo (112),” *Physical Review B*, vol. 82, no. 3, p. 035436, 2010.
- [29] P. Hohenberg and W. Kohn, “Inhomogeneous electron gas,” *Physical Review*, vol. 136, no. 3B, p. B864, 1964.
- [30] W. Kohn and L. J. Sham, “Self-consistent equations including exchange and correlation effects,” *Physical Review*, vol. 140, no. 4A, p. A1133, 1965.
- [31] N. Esbjerg and J. Nørskov, “Dependence of the he-scattering potential at surfaces on the surface-electron-density profile,” *Physical Review Letters*, vol. 45, no. 10, p. 807, 1980.
- [32] D. S. Gemmell, “Channeling and related effects in the motion of charged particles through crystals,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 46, pp. 129–227, Jan 1974.
- [33] C. Henkel, J.-Y. Courtois, and A. Aspect, “Atomic diffraction by a thin phase grating,” *Journal de Physique II*, vol. 4, no. 11, pp. 1955–1974, 1994.
- [34] J. D. McClure, “Surface rainbows: A similitude between classical and diffractive scattering of atoms from crystalline surfaces,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 52, no. 5, pp. 2712–2718, 1970.
- [35] J. D. McClure, “High-energy?resolution calculations on atom-surface scattering: Method

- and comparison with experiment for Ne/LiF,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 57, no. 7, pp. 2810–2822, 1972.
- [36] H. Winter and A. Schüller, “Fast atom diffraction during grazing scattering from surfaces,” *Progress in Surface Science*, vol. 86, no. 9, pp. 169–221, 2011.
- [37] W. F. Avrin and R. P. Merrill, “Simplified analysis of helium scattering: supernumerary rainbows from a soft, corrugated potential,” *Surface science*, vol. 311, no. 1, pp. 269–280, 1994.
- [38] U. Garibaldi, A. Levi, R. Spadacini, and G. Tommei, “Quantum theory of atom-surface scattering: diffraction and rainbow,” *Surface Science*, vol. 48, no. 2, pp. 649–675, 1975.
- [39] G. Armand and J. Manson, “Scattering of neutral atoms by an exponential corrugated potential,” *Physical Review Letters*, vol. 43, no. 24, p. 1839, 1979.
- [40] R. Gerber, A. Yinnon, and J. Murrell, “Sudden decoupling approximations for atom surface scattering,” *Chemical Physics*, vol. 31, no. 1, pp. 1–9, 1978.
- [41] A. Yinnon, S. Bosanac, R. Gerber, and J. Murrell, “Coupled-channel calculations and the accuracy of the sudden approximation for atom-surface scattering,” *Chemical Physics Letters*, vol. 58, no. 3, pp. 364–367, 1978.
- [42] A. Zugarramurdi, M. Debiossac, P. Lunca-Popa, L. Alarcón, A. Momeni, H. Khemliche, P. Roncin, and A. Borisov, “Surface-grating deflection of fast atom beams,” *Physical Review A*, vol. 88, no. 1, p. 012904, 2013.
- [43] J. Jackson and N. Mott, “Energy exchange between inert gas atoms and a solid surface,” *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, pp. 703–717, 1932.
- [44] K. Burke, B. Gumhalter, and D. C. Langreth, “Nearly elastic scattering and the trajectory approximation,” *Physical Review B*, vol. 47, no. 19, p. 12852, 1993.
- [45] B. Hinch, “An extension of the sudden approximation for atom surface scattering with large parallel momentum transfers,” *Surface Science*, vol. 221, no. 1, pp. 346–364, 1989.
- [46] J. Manson, “Theoretical aspects of atom-surface scattering,” in *Helium Atom Scattering from Surfaces* (E. Hulpke, ed.), vol. 27 of *Springer Series in Surface Sciences*, pp. 173–205, Springer Berlin Heidelberg, 1992.
- [47] D. W. Norcross and M. J. Seaton, “Asymptotic solutions of the coupled equations of

- electron-atom collision theory for the case of some channels closed,” *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics*, vol. 6, no. 4, p. 614, 1973.
- [48] C. Leforestier, R. Bisseling, C. Cerjan, M. Feit, R. Friesner, A. Guldborg, A. Hammerich, G. Jolicard, W. Karrlein, H.-D. Meyer, *et al.*, “A comparison of different propagation schemes for the time dependent Schrödinger equation,” *Journal of Computational Physics*, vol. 94, no. 1, pp. 59–80, 1991.
- [49] A. Zugarramurdi and A. G. Borisov, “Transition from fast to slow atom diffraction,” *Physical Review A*, vol. 86, no. 6, p. 062903, 2012.
- [50] M. Debiossac and P. Roncin, “Atomic diffraction under oblique incidence: An analytical expression,” *Physical Review A*, vol. 90, p. 054701, 2014.
- [51] M. Busch, J. Seifert, E. Meyer, and H. Winter, “Diffraction of fast h atoms during grazing scattering from an al<sub>2</sub>o<sub>3</sub> surface,” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 317, Part A, no. 0, pp. 90 – 95, 2013. Proceedings of the 19th International Workshop on Inelastic Ion-Surface Collisions (IISC-19), Frauenchiemsee, Germany, 16-21 September 2012.
- [52] A. Zugarramurdi and A. G. Borisov, “When fast atom diffraction turns 3d,” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 317, pp. 83–89, 2013.
- [53] P. Debye, “Interferenz von röntgenstrahlen und wärmebewegung,” *Annalen der Physik*, vol. 348, no. 1, pp. 49–92, 1913.
- [54] I. Waller, “Zur frage der einwirkung der wärmebewegung auf die interferenz von röntgenstrahlen,” *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, vol. 17, no. 1, pp. 398–408, 1923.
- [55] R. Mössbauer, “Nuclear resonance fluorescence of gamma radiation in 191ir,” *Z. Phys*, vol. 151, pp. 124–143, 1958.
- [56] W. E. Lamb Jr, “Capture of neutrons by atoms in a crystal,” *Physical Review*, vol. 55, no. 2, p. 190, 1939.
- [57] R. Glauber, “Time-dependent displacement correlations and inelastic scattering by crystals,” *Physical Review*, vol. 98, no. 6, p. 1692, 1955.
- [58] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, and F. Laloë, “Mécanique quantique,” 1986.

- [59] J. Manson, H. Khemliche, and P. Roncin, “Theory of grazing incidence diffraction of fast atoms and molecules from surfaces,” *Physical Review B*, vol. 78, no. 15, p. 155408, 2008.
- [60] P. Roncin, J. Villette, J. Atanas, and H. Khemliche, “Energy loss of low energy protons on LiF (100): Surface excitation and h-mediated electron emission,” *Physical Review Letters*, vol. 83, no. 4, p. 864, 1999.
- [61] J. Lienemann, A. Schüller, D. Blauth, J. Seifert, S. Wethekam, M. Busch, K. Maass, and H. Winter, “Coherence during scattering of fast h atoms from a LiF (001) surface,” *Physical Review Letters*, vol. 106, no. 6, p. 067602, 2011.
- [62] G. J. Lockwood, H. F. Helbig, and E. Everhart, “Measurements of resonant electron capture in he+ on he collisions,” *Physical Review*, vol. 132, no. 5, p. 2078, 1963.
- [63] R. Gao, L. Johnson, D. Schafer, J. Newman, K. Smith, and R. Stebbings, “Absolute differential cross sections for small-angle he+-he elastic and charge-transfer scattering at keV energies,” *Physical Review A*, vol. 38, no. 6, p. 2789, 1988.
- [64] R. Frisch and O. Stern, “Anomalien bei der spiegelnden reflexion und beugung von molekularstrahlen an kristallspaltflächen. i,” *Zeitschrift für Physik*, vol. 84, no. 7-8, pp. 430–442, 1933.
- [65] V. Celli, D. Eichenauer, A. Kaufhold, and J. P. Toennies, “Pairwise additive semi abinitio potential for the elastic scattering of he atoms from the LiF (001) crystal surface,” *The Journal of chemical physics*, vol. 83, no. 5, pp. 2504–2521, 1985.
- [66] P. Fowler and J. M. Hutson, “Pairwise-additive models for atom-surface interaction potentials: An ab initio study of He-LiF,” *Physical Review B*, vol. 33, no. 6, p. 3724, 1986.
- [67] A. Schüller, S. Wethekam, D. Blauth, H. Winter, F. Aigner, N. Simonović, B. Solleder, J. Burgdörfer, and L. Wirtz, “Rumpling of LiF (001) surface from fast atom diffraction,” *Physical Review A*, vol. 82, no. 6, p. 062902, 2010.
- [68] H.-U. Finzel, H. Frank, H. Hoinkes, M. Luschka, H. Nahr, H. Wilsch, and U. Wonka, “Atom-surface scattering with velocity-selected h and d atomic beams from LiF and naf (001),” *Surface Science*, vol. 49, no. 2, pp. 577–605, 1975.
- [69] J. Nadeau and W. Johnston, “Hardening of lithium fluoride crystals by irradiation,” *Journal of Applied Physics*, vol. 32, no. 12, pp. 2563–2565, 1961.
- [70] J. Gilman, C. Knudsen, and W. Walsh, “Cleavage cracks and dislocations in LiF crystals,” *Journal of Applied Physics*, vol. 29, no. 4, pp. 601–607, 1958.

- [71] U. Fano, "Effects of configuration interaction on intensities and phase shifts," *Physical Review*, vol. 124, no. 6, p. 1866, 1961.
- [72] H. Feshbach, "Unified theory of nuclear reactions," *Annals of Physics*, vol. 5, no. 4, pp. 357–390, 1958.
- [73] H. Feshbach, "A unified theory of nuclear reactions. ii," *Annals of Physics*, vol. 19, no. 2, pp. 287–313, 1962.
- [74] G. Breit and E. Wigner, "Capture of slow neutrons," *Physical Review*, vol. 49, no. 7, p. 519, 1936.
- [75] J. A. Meyers and D. Frankl, "Selective adsorption of He on clean LiF (001) surfaces," *Surface Science*, vol. 51, no. 1, pp. 61–74, 1975.
- [76] A. Johnson, C. Marcus, M. Hanson, and A. Gossard, "Coulomb-modified fano resonance in a one-lead quantum dot," *Physical Review Letters*, vol. 93, no. 10, p. 106803, 2004.
- [77] E. Tekman and P. F. Bagwell, "Fano resonances in quasi-one-dimensional electron waveguides," *Physical Review B*, vol. 48, no. 4, p. 2553, 1993.
- [78] A. Zugarramurdi and A. G. Borisov, "Theoretical study of the effect of beam misalignment in fast-atom diffraction at surfaces," *Physical Review A*, vol. 87, no. 6, p. 062902, 2013.
- [79] H. Rupprecht, J. Woodall, and G. Pettit, "efficient visible electroluminescence at 300° k from Ga-AlAs p-n junctions grown by liquid-phase epitaxy," *Applied Physics Letters*, vol. 11, no. 3, pp. 81–83, 1967.
- [80] Z. I. Alferov, V. Andreev, E. Portnoi, and M. Trukan, "AlAs-GaAs heterojunction injection lasers with a low room-temperature threshold," *Sov Phys Semiconductors*, vol. 3, no. 9, pp. 1107–1110, 1970.
- [81] Z. Alferov, V. Andreev, A. Iakovenko, V. Korolov, and E. Portnoi, "Spontaneous emission sources based on structures with heterojunctions in the AlAs- GaAs system(lasing properties of spontaneous emission hemispherical semiconductor diode with AlAs-GaAs junctions measured by calibrated silicon photocell)," *Fizika i Tekhnika Poluprovodnikov*, vol. 3, pp. 930–933, 1969.
- [82] Z. Alferov and F. Akhmedov, "Phototransistor utilizing a GaAs-AlAs heterojunction," *Sov. Phys. Semiconductors*, vol. 7, no. 6, pp. 780–782, 1973.
- [83] Z. L. Alferov, V. Andreev, M. Kagan, I. Protasov, and V. Trofim, "Solar cells based on heterojunction p-AlGaAs-n-GaAs," *Fiz. i Tekhn. Polupr*, vol. 4, pp. 2378–2379, 1970.

- [84] A. Ekimov and A. Onushchenko, “Quantum size effect in three-dimensional microscopic semiconductor crystals,” *ZhETF Pisma Redaktsiiu*, vol. 34, p. 363, 1981.
- [85] J. Faist, F. Capasso, D. L. Sivco, C. Sirtori, A. L. Hutchinson, and A. Y. Cho, “Quantum cascade laser,” *Science*, vol. 264, no. 5158, pp. 553–556, 1994.
- [86] V. LaBella, H. Yang, D. Bullock, P. Thibado, P. Kratzer, and M. Scheffler, “Atomic structure of the GaAs (001)-(2× 4) surface resolved using scanning tunneling microscopy and first-principles theory,” *Physical Review Letters*, vol. 83, no. 15, p. 2989, 1999.
- [87] A. Cho, “GaAs epitaxy by a molecular beam method: observations of surface structure on the (001) face,” *Journal of Applied Physics*, vol. 42, no. 5, pp. 2074–2081, 1971.
- [88] D. Frankel, C. Yu, J. Harbison, and H. Farrell, “High-resolution electron-energy-loss spectroscopy studies of GaAs (100) surfaces,” *Journal of Vacuum Science & Technology B*, vol. 5, no. 4, pp. 1113–1118, 1987.
- [89] J. Arthur, “Surface stoichiometry and structure of GaAs,” *Surface Science*, vol. 43, no. 2, pp. 449–461, 1974.
- [90] Y. Garreau, M. Sauvage-Simkin, N. Jedrecy, R. Pinchaux, and M. Veron, “Atomic structure and faulted boundaries in the GaAs (001)  $\beta$  (2× 4) surface as derived from x-ray diffraction and line-shape analysis,” *Physical Review B*, vol. 54, no. 24, p. 17638, 1996.
- [91] P. Larsen, J. Van der Veen, A. Mazur, J. Pollmann, J. Neave, and B. Joyce, “Surface electronic structure of GaAs (001)-(2× 4): Angle-resolved photoemission and tight-binding calculations,” *Physical Review B*, vol. 26, no. 6, p. 3222, 1982.
- [92] R. Duszak, C. Palmstro, L. Florez, Y.-N. Yang, J. Weaver, *et al.*, “Dramatic work function variations of molecular-beam epitaxially grown GaAs (100) surfaces,” *Journal of Vacuum Science & Technology B*, vol. 10, no. 4, pp. 1891–1897, 1992.
- [93] D. Biegelsen, R. Bringans, J. Northrup, and L.-E. Swartz, “Surface reconstructions of GaAs (100) observed by scanning tunneling microscopy,” *Physical Review B*, vol. 41, no. 9, p. 5701, 1990.
- [94] S. Zhang and A. Zunger, “Method of linear combination of structural motifs for surface and step energy calculations: Application to GaAs (001),” *Physical Review B*, vol. 53, no. 3, p. 1343, 1996.
- [95] N. Moll, A. Kley, E. Pehlke, and M. Scheffler, “GaAs equilibrium crystal shape from first principles,” *Physical Review B*, vol. 54, no. 12, p. 8844, 1996.

- [96] W. Schmidt and F. Bechstedt, “Geometry and electronic structure of GaAs (001)( $2 \times 4$ ) reconstructions,” *Physical Review B*, vol. 54, no. 23, p. 16742, 1996.
- [97] J. Perdrew, J. Chevary, S. Vosko, K. Jacson, M. R. Pederson, D. Singh, and C. Fiolais, “Atoms, molecules, solids and surfaces: applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation,” *Phys. Rev. B*, vol. 15, pp. 6671–6687, 1992.
- [98] G. Kresse and J. Hafner, “Ab initio molecular dynamics for liquid metals,” *Physical Review B*, vol. 47, no. 1, p. 558, 1993.
- [99] G. Vidali, G. Ihm, H.-Y. Kim, and M. W. Cole, “Potentials of physical adsorption,” *Surface Science Reports*, vol. 12, no. 4, pp. 135–181, 1991.
- [100] J. Seifert and H. Winter, “Young-type interference for scattering of fast helium atoms from an oxygen covered mo (112) surface,” *Physical Review Letters*, vol. 108, no. 6, p. 065503, 2012.
- [101] M. Debiossac, A. Zugarramurdi, H. Khemliche, P. Roncin, A. Borisov, , A. Momeni, P. Atkinson, M. Eddrief, F. Finocchi, and V. Etgens, “Combined experimental and theoretical study of fast atom diffraction on the reconstructed GaAs  $\beta_2$  ( $2 \times 4$ )(001) surface,” *Physical Review B*, vol. 90, p. 155308, 2014.
- [102] V. P. LaBella, M. R. Krause, Z. Ding, and P. M. Thibado, “Arsenic-rich GaAs (0 0 1) surface structure,” *Surface science reports*, vol. 60, no. 1, pp. 1–53, 2005.
- [103] A. Ohtake, “Surface reconstructions on GaAs (001),” *Surface Science Reports*, vol. 63, no. 7, pp. 295–327, 2008.
- [104] A. Nagashima, A. Nishimura, T. Kawakami, and J. Yoshino, “Surface structure of GaAs (001)-c ( $4 \times 4$ ) studied by leed intensity analysis,” *Surface science*, vol. 564, no. 1, pp. 218–224, 2004.
- [105] T. Hashizume, Q.-K. Xue, A. Ichimiya, and T. Sakurai, “Determination of the surface structures of the GaAs (001)-( $2 \times 4$ ) as-rich phase,” *Physical Review B*, vol. 51, no. 7, p. 4200, 1995.
- [106] J. Sudijono, M. Johnson, C. Snyder, M. Elowitz, and B. Orr, “Surface evolution during molecular-beam epitaxy deposition of GaAs,” *Physical Review Letters*, vol. 69, no. 19, p. 2811, 1992.
- [107] J. Neave, B. Joyce, and P. Dobson, “Dynamic rheed observations of the mbe growth of GaAs,” *Applied Physics A*, vol. 34, no. 3, pp. 179–184, 1984.



- [108] P. Dobson, B. Joyce, J. Neave, and J. Zhang, “Current understanding and applications of the reed intensity oscillation technique,” *Journal of Crystal Growth*, vol. 81, no. 1, pp. 1–8, 1987.
- [109] P. Cohen, G. Petrich, P. Pukite, G. Whaley, and A. Arrott, “Birth-death models of epitaxy: I. diffraction oscillations from low index surfaces,” *Surface science*, vol. 216, no. 1, pp. 222–248, 1989.
- [110] V. P. LaBella, D. W. Bullock, C. Emery, Z. Ding, and P. M. Thibado, “Enabling electron diffraction as a tool for determining substrate temperature and surface morphology,” *Applied Physics Letters*, vol. 79, no. 19, pp. 3065–3067, 2001.
- [111] H. Ishizaki, T. Akiyama, K. Nakamura, K. Shiraishi, A. Taguchi, and T. Ito, “Theoretical investigation of phase transition on GaAs (001)-c ( $4 \times 4$ ) surface,” *Applied surface science*, vol. 244, no. 1, pp. 186–189, 2005.
- [112] H. Nörenberg and N. Koguchi, “Arsenic adsorption on GaAs (001),” *Surface science*, vol. 296, no. 2, pp. 199–212, 1993.
- [113] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. Dubonos, I. Grigorieva, and A. Firsov, “Electric field effect in atomically thin carbon films,” *science*, vol. 306, no. 5696, pp. 666–669, 2004.
- [114] L. Landau, “Zur theorie der phasenumwandlungen ii,” *Phys. Z. Sowjetunion*, vol. 11, pp. 26–35, 1937.
- [115] R. Peierls, “Quelques propriétés typiques des corps solides,” in *Annales de l’institut Henri Poincaré*, vol. 5, pp. 177–222, Presses universitaires de France, 1935.
- [116] A. K. Geim and K. S. Novoselov, “The rise of graphene,” *Nature materials*, vol. 6, no. 3, pp. 183–191, 2007.
- [117] Y.-M. Lin, C. Dimitrakopoulos, K. A. Jenkins, D. B. Farmer, H.-Y. Chiu, A. Grill, and P. Avouris, “100-ghz transistors from wafer-scale epitaxial graphene,” *Science*, vol. 327, no. 5966, pp. 662–662, 2010.
- [118] Z. Sun, T. Hasan, F. Torrisi, D. Popa, G. Privitera, F. Wang, F. Bonaccorso, D. M. Basko, and A. C. Ferrari, “Graphene mode-locked ultrafast laser,” *ACS nano*, vol. 4, no. 2, pp. 803–810, 2010.
- [119] A. S. Mayorov, R. V. Gorbachev, S. V. Morozov, L. Britnell, R. Jalil, L. A. Ponomarenko, P. Blake, K. S. Novoselov, K. Watanabe, T. Taniguchi, *et al.*, “Micrometer-scale ballistic

- transport in encapsulated graphene at room temperature,” *Nano letters*, vol. 11, no. 6, pp. 2396–2399, 2011.
- [120] C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, and J. Hone, “Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene,” *science*, vol. 321, no. 5887, pp. 385–388, 2008.
- [121] R. Nair, P. Blake, A. Grigorenko, K. Novoselov, T. Booth, T. Stauber, N. Peres, and A. Geim, “Fine structure constant defines visual transparency of graphene,” *Science*, vol. 320, no. 5881, pp. 1308–1308, 2008.
- [122] J. S. Bunch, S. S. Verbridge, J. S. Alden, A. M. van der Zande, J. M. Parpia, H. G. Craighead, and P. L. McEuen, “Impermeable atomic membranes from graphene sheets,” *Nano letters*, vol. 8, no. 8, pp. 2458–2462, 2008.
- [123] L. Britnell, R. Gorbachev, R. Jalil, B. Belle, F. Schedin, A. Mishchenko, T. Georgiou, M. Katsnelson, L. Eaves, S. Morozov, *et al.*, “Field-effect tunneling transistor based on vertical graphene heterostructures,” *Science*, vol. 335, no. 6071, pp. 947–950, 2012.
- [124] O. Lehtinen, T. Nikitin, A. V. Krasheninnikov, L. Sun, F. Banhart, L. Khriachtchev, and J. Keinonen, “Characterization of ion-irradiation-induced defects in multi-walled carbon nanotubes,” *New Journal of Physics*, vol. 13, no. 7, p. 073004, 2011.
- [125] M. Batzill, “The surface science of graphene: Metal interfaces, cvd synthesis, nanoribbons, chemical modifications, and defects,” *Surface Science Reports*, vol. 67, no. 3, pp. 83–115, 2012.
- [126] H. Hibino, S. Tanabe, S. Mizuno, and H. Kageshima, “Growth and electronic transport properties of epitaxial graphene on sic,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 45, no. 15, p. 154008, 2012.
- [127] H. Yang, A. J. Mayne, M. Boucherit, G. Comtet, G. Dujardin, and Y. Kuk, “Quantum interference channeling at graphene edges,” *Nano letters*, vol. 10, no. 3, pp. 943–947, 2010.
- [128] I. Forbeaux, J.-M. Themlin, and J.-M. Debever, “Heteroepitaxial graphite on 6 h-sic (0001): Interface formation through conduction-band electronic structure,” *Physical Review B*, vol. 58, no. 24, p. 16396, 1998.
- [129] F. Varchon, R. Feng, J. Hass, X. Li, B. N. Nguyen, C. Naud, P. Mallet, J.-Y. Veullen, C. Berger, E. H. Conrad, *et al.*, “Electronic structure of epitaxial graphene layers on sic: effect of the substrate,” *Physical Review Letters*, vol. 99, no. 12, p. 126805, 2007.

- [130] W. E. Carlos and M. W. Cole, “Interaction between a he atom and a graphite surface,” *Surface Science*, vol. 91, no. 1, pp. 339–357, 1980.
- [131] M. Bartolomei, E. Carmona-Novillo, M. I. Hernandez, J. Campos-Martinez, and F. Pirani, “Global potentials for the interaction between rare gases and graphene-based surfaces: An atom bond pairwise additive representation,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 117, no. 20, pp. 10512–10522, 2013.
- [132] C. Riedl, U. Starke, J. Bernhardt, M. Franke, and K. Heinz, “Structural properties of the graphene-sic (0001) interface as a key for the preparation of homogeneous large-terrace graphene surfaces,” *Physical Review B*, vol. 76, no. 24, p. 245406, 2007.