ORSAY
n° d'ordre :

UNIVERSITÉ DE PARIS-SUD
CENTRE D'ORSAY

# THÈSE

présentée
pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR EN SCIENCE

spécialité: Physique des Solides

par

**Sébastien DOREL**

_____

SUJET : Nanostructuration de la muscovite : Une étude par diffraction d'électrons lents en mode oscillant

Soutenue le 17 juillet 2000 devant la Commission d'examen :

| | | | |
|---|---|---|---|
| MM. | J.-P. | Contour | Président |
| | C. | Henry | |
| | J. | Jupille | |
| Mme | M. | Gautier-Soyer | Rapporteuse |
| MM. | G. | Renaud | Rapporteur |
| | F. | Pesty | |

À ma petite famille.

À ma petite famille.

# Remerciements

Ce travail a été effectué au laboratoire de Physique des Solides d'Orsay dans le groupe d'étude des surfaces.

Je tiens tout d'abord à remercier François Pesty qui a dirigé cette thèse. Ses qualités pédagogiques me poussent à lui dire qu'il devrait enseigner. Sa compétence et sa rigueur m'ont beaucoup apporté. En outre, je lui suis infiniment reconnaissant pour la sollicitude qu'il m'a toujours témoignée depuis ma première apparition dans l'équipe, il y a de cela huit ans.

Je remercie également M. Pierre Garoche pour m'avoir accueilli dans son groupe. Son enthousiasme et son imagination créative m'ont présenté le monde de la recherche sous son aspect le plus passionnant.

Je remercie M. Jean-Pierre Contour de l'intérêt qu'il a bien voulu manifester pour mon travail, et d'avoir accepté de présider le jury de cette thèse.
Je remercie vivement Mme Martine Gautier-Soyer et M. Gilles Renaud pour avoir accepté la tâche ingrate de rapporteur.
Je remercie également M. Claude Henry et M. Jacques Jupille pour avoir bien voulu faire partie du jury.

J'exprime ma profonde reconnaissance à Françoise Hippert pour sa disponibilité, son écoute et ses conseils avisés.

De plus, je remercie M. Jean-Pierre Contour et M. Jacques Mangin pour m'avoir fourni des échantillons cristallins de grande qualité.

Ma gratitude va à M. Kang Wang pour son contact agréable et très enrichissant.

Sur le plan social, l'arrivée de M. Guillaume Blain dans l'équipe a été l'événement phare au cours de cette thèse. De plus, il est rapidement devenu un maître pour assurer le bon fonctionnement matériel de l'équipe. Qu'il trouve ici l'expression de ma très grande amitié.

Les discussions avec certains chercheurs du laboratoire ont été très enrichissantes pour moi. Il m'est agréable de remercier Mme Claudine Noguera, M. Fabio Finocchi et M. Sadoc Senoussi. En particulier, je suis reconnaissant à M. Marc Bernheim d'avoir partagé avec moi sa science de l'électron et de m'avoir fourni le logiciel de simulation numérique SIMION avec lequel j'ai beaucoup travaillé.

Je voudrais associer à mes remerciements un ancien membre du groupe et illustre compère Rodolphe Pi.

Je remercie particulièrement les artistes inoxydables de l'atelier 3L, c'est-à-dire Jean-Louis Signoret, Bernard Le Bourhis et Yves Pinquier, que j'ai constamment sollicités pendant les périodes de développement intenses du dispositif expérimental.

Je tiens à souligner la contribution importante des différents stagiaires que j'ai eu l'immense plaisir d'encadrer au cours de cette thèse : Thibault, Sébastien, Damien, Sybille, Boza, Romain, Nicolas, Claire et Claudia. Je les en remercie vivement.

Je rends grâce à Mme My-Anh Dang pour avoir à ma demande fouillé à plusieurs reprises toutes les bibliothèques de France et de Navarre à la recherche de l'article ou de la thèse incontournable.

Je remercie aussi vivement les membres des services administratifs, en particulier Mmes Jacqueline Houeix, Christiane Séguy et Sophie Tourlet.

C'est avec une extrême gentillesse que Mme Yvette Dufour a pris en charge la reprographie de ce mémoire. Je l'en remercie.

Enfin, je voudrais terminer en remerciant profondément mon épouse pour son soutien constant et ses encouragements.

# Abstract

The air-cleaved mica muscovite surface has been studied by low-energy electron diffraction in oscillating mode. This new method for structural analysis, using a standard “display-type” system, has proved to be of great sensitivity. Moreover, the oscillating mode supplies full frame images which is not the case of today’s high-resolution diffractometers. This property gives the opportunity to capture images which are time-correlated to an external excitation. A new range of experiments are thus possible. One example is to study the thermodynamical response of surfaces near phase transition points.

The study of the mica muscovite surface with low-energy electron diffraction in oscillating mode has given evidence of its nanostructured state. Our interpretation is that the surface self-organises during cleavage and forms islands in which potassium atoms occupy all the regular sites of the crystal. These islands are either of a constant size or regularly separated. In between islands, the potassium, in much lower density, forms an amorphous layer.

# Table des matières

Introduction .....15

# Chapitre I : STUCTURES DE SURFACES

I-1- Structure et nanostructuration des surfaces .....21

**I-1-a- Relaxation et reconstruction des surfaces métalliques** .....22

**I-1-b- Le cas des semi-conducteurs** .....24

**I-1-c- Relaxation et reconstruction induites par un adsorbat** .....25

**I-1-d- Nanostructuration des surfaces** .....25

I-2- Les méthodes d'analyse structurales des surfaces .....26

**I-2-a- Microscopie à champ proche** .....27

*STM* .....27

*AFM* .....27

**I-2-b- Diffractions** .....28

*RHEED* .....28

*X rasants* .....28

*Diffraction d'hélium* .....28

I-3- La diffraction d'électrons lents .....29

**I-3-a- Naissance de la diffraction des électrons** .....29

**I-3-b- Fondement de la méthode** .....30

*Une longueur d'onde de l'ordre des distances interatomiques* .....30

*Une profondeur de pénétration de quelques nanomètres* .....31

**I-3-c- Le réseau réciproque** .....32

*Observation* .....32

*Réseau réciproque à trois dimensions* .....32

*Réseau réciproque à deux dimensions* .....33

*Construction d'Ewald*.....35
*Surface d'épaisseur finie*.....36
**I-3-d- Informations structurales tirées de la diffraction d'électrons lents**.....36
**I-3-e- Diffusion élastique des électrons**.....37
*Diffusion élastique des électrons par un atome*.....37
*Diffusion élastique des électrons par un cristal*.....38
*Effet de la température*.....41
*Diffusion multiple*.....41
**I-3-f- Analyse du profil angulaire des taches**.....42
*Validité de l'approximation cinématique*.....42
*Défauts en surface*.....42
*Les marches*.....45
*Conclusion*.....51
Références bibliographiques du chapitre I.....52

# Chapitre II : LA DIFFRACTION D'ÉLECTRONS LENTS EN MODE OSCILLANT

II-1- Le diffractomètre à électrons lents.....57
**II-1-a- Principe**.....57
**II-1-b- Le canon électronique à thermoémission**.....58
*Le filament*.....59
*L'étage d'extraction*.....59
*La lentille de focalisation*.....60
*Le tube de dérive*.....60
**II-1-c- Le système optique de détection**.....61
*Nécessité d'un filtrage en énergie*.....61

*Système optique à trois grilles* ....63
*Filtrage et focalisation* ....64
*Simulations* ....65
*Trois configurations pour les grilles de filtrage* ....67
**II-1-d Pouvoir de résolution** ....72
*Le canon à électrons : une source incohérente* ....72
*La fonction de réponse du diffractomètre* ....75
*Détermination de la largeur de transfert* ....77
*Limitation instrumentale imposée par les grilles de filtrage* ....79
II-2- Description du mode oscillant ....81
**II-2-a- Principe** ....81
**II-2-b- Modulation de l'intensité du faisceau primaire** ....82
*Mesure du courant primaire avec une cage de Faraday* ....83
*Variation du courant primaire en fonction de la polarisation du Wehnelt* ..84
**II-2-c- Acquisition vidéo synchrone** ....86
**II-2-d- Sommation des images en temps réel** ....87
**II-2-e- Numérotation des images et codage de l'origine des phases** ....89
**II-2-f- Ajustement par la méthode des moindres carrés** ....90
**II-2-g- Construction de l'image « amplitude » et de l'image « phase »** ....91
*Conclusion* ....92
Références bibliographiques du chapitre II ....93

# Chapitre III : NANOSTRUCTURATION DE LA SURFACE DE MICA MUSCOVITE CLIVÉE À L'AIR

III-1- La structure du mica muscovite ....98
III-2- Diagramme de diffraction en mode conventionnel ....101

**III-2-a- Charge de la surface** ..... 101

**III-2-b- Description du diagramme** ..... 102

**III-2-c- Interprétation** ..... 104

*Variations relatives des intensités diffractées* ..... 104

*Origine du plan de symétrie du diagramme de diffraction* ..... 105

**III-2-d- Observation de taches triangulaires** ..... 106

III-3- Diagramme de diffraction en mode oscillant ..... 107

**III-3-a- Conditions de l'expérience** ..... 107

**III-3-b- Des anneaux de diffraction** ..... 109

**III-3-c- Cas de l'extinction d'une tache de Bragg** ..... 110

**III-3-d- Étude de la face (100) du titanate de strontium** ..... 114

III-4- État des connaissances sur la surface de mica muscovite ..... 116

**III-4-a- Surface clivée sous ultravide** ..... 116

*Que deviennent les ions potassium ?* ..... 116

*Dégagement gazeux durant le clivage* ..... 118

*Accumulation de charges à la surface fraîchement clivée* ..... 118

*Dipôles électriques en surface* ..... 118

**III-4-b- Surface clivée à l'air** ..... 120

*Diagramme de diffraction* ..... 120

*Adsorption* ..... 120

*Mobilité à la surface du mica* ..... 120

*Structure de l'eau à la surface* ..... 120

*Image de la surface par AFM* ..... 122

III-5- Discussion de nos résultats expérimentaux ..... 123

**III-5-a- Absence de mise en ordre à la surface du mica muscovite ?** ..... 123

**III-5-b- Interprétation de nos résultats en termes de nanostructuration** ..... 124

*Structure en épitaxie* ..... 125

*Couche désordonnée* ..... 125

*Quelle situation pour le mica muscovite ?* ..... 126

*Influence des adsorbats*.....130

III-6- Perspectives offertes par le mode oscillant.....131

**III-6-a- Étude de transitions de phase structurales avec la température**.....131

**III-6-b- Un procédé original pour éliminer le fond diffus des diagrammes**.....137

Références bibliographiques du chapitre III .....138

Conclusion .....141

Résumé .....145

# Introduction

Le mica présente un intérêt en géologie, car il constitue l'une des trois composantes – avec le quartz et le feldspath – de la roche magmatique la plus abondante : le granite. L'érosion de celui-ci conduit à la formation de trois matériaux : le kaolin pour le feldspath, le sable pour le quartz, et l'argile pour le mica. On comprend bien alors l'intérêt d'étudier les propriétés physiques et chimiques du mica dans un problème comme le gonflement des argiles, qui est rencontré dans le cadre des recherches sur le stockage des déchets radioactifs. L'interaction du mica avec des agents comme l'eau constitue ainsi un enjeu tout particulier, et au même titre que bien d'autres oxydes, le mica revêt une importance particulière. Les échanges se produisant surtout à l'interface des matériaux, leurs propriétés de surface importent au plus haut point.

Le mica est par ailleurs très souvent employé comme substrat pour l'étude de phénomènes de surfaces. Ce succès s'explique par le fait qu'un simple clivage à l'air permet d'obtenir une surface relativement plane sur des distances macroscopiques. Il est ainsi devenu récemment un substrat d'importance pour les études menées par microscopie à force atomique (AFM). Sa surface est lisse à l'échelle atomique et son énergie de surface est grande. Par conséquent, il convient idéalement pour l'étude d'espèces adsorbées telles que les polymères, les protéines ou d'autres macromolécules.

Paradoxalement, cette surface est mal connue. En particulier, aucune méthode d'analyse n'a pu jusqu'à ce jour caractériser sa couche superficielle. Diverses limitations instrumentales sont à l'origine de cette carence. D'une part, une observation au microscope à effet tunnel est prohibée par l'état isolant de la muscovite. D'autre part, la visualisation par microscope à force atomique est rendue impossible par la fragilité de la couche superficielle.

Notre espoir se tourne alors vers les méthodes d'analyse basées sur la diffraction. Cependant, les tentatives de caractérisation de l'ordre de la surface de mica muscovite, notamment par diffraction d'électrons lents, se sont toutes soldées par un échec. On en a conclu, peut être un peu hâtivement, que la couche superficielle est complètement désordonnée.

Toutefois, la présence de domaines dipolaires a été parfois mise en évidence. Par ailleurs, l'adsorption d'eau lors du clivage est un fait reconnu. Cette dernière entraîne une augmentation de la mobilité ionique, en particulier des ions potassium qui résident à la

surface après le clivage. Ceci laisse à penser qu'une mise en ordre de la couche superficielle, au moins partielle, est possible. Un processus tel que l'auto-organisation menant à la nanostructuration de la surface n'est d'ailleurs pas exclu.

Cependant, la caractérisation d'une mise en ordre partielle de la surface n'est pas aisée. Les défauts structuraux créent un fond diffus sur le diagramme de diffraction, qui tend à masquer les contributions des arrangements périodiques éventuels de la couche superficielle. La détection de ces contributions nécessite donc une méthode d'analyse particulièrement sensible.

Dans ce contexte, nous avons développé une nouvelle méthode d'analyse structurale : la diffraction d'électrons lents en mode oscillant. Celle-ci se distingue par l'emploi d'une sonde de meilleure qualité associée à un processus de mesure cohérente qui s'apparente à la détection synchrone.

Grâce à cette nouvelle méthode, nous avons obtenu des diagrammes de diffraction particulièrement riches en structures. On observe en particulier des anneaux de diffraction qui sont la signature d'une nanostructuration de la surface. Celle-ci s'est auto-organisée et présente un arrangement d'objets nanométriques de taille ou d'espacement régulier.

Ce mémoire s'articule en trois parties. Dans le chapitre I, nous présentons différents types de restructurations qui s'opèrent en surface de manière spontanée ou induite par un adsorbat. Nous abordons également le thème des nanostructures. Quelques méthodes d'analyse structurale des surfaces sont passées en revue et comparées dans leur aptitude à détecter une mise en ordre partielle ou une nanostructuration de la surface. En particulier, nous précisons le principe ainsi que quelques aspects théoriques de la diffraction d'électrons lents.

Dans le chapitre II, nous présentons la diffraction d'électrons lents en mode oscillant. Puisque le dispositif expérimental vient se greffer sur un diffractomètre conventionnel, nous menons d'abord une analyse critique de ce dernier. En particulier, nous présentons les résultats d'une simulation numérique du fonctionnement du système optique. Ensuite, le principe du mode oscillant est exposé en détail.

Dans le chapitre III, nous exposons nos résultats de l'étude de la surface de mica muscovite clivée à l'air. La structure complexe de la maille de la muscovite est passée en revue. Les diagrammes de diffraction obtenus en mode conventionnel montrent que la surface, en particulier la couche des atomes d'oxygène basaux, ne présente pas la symétrie hexagonale.

Ceci résulte de distorsions occasionnées par le mauvais assemblage des couches tétraédriques et octaédriques qui composent les feuillets de la muscovite. De même, il est montré que lors de l'expérience de diffraction, les électrons lents ne pénètrent pas suffisamment pour visiter toute la maille tridimensionnelle.

Nous présentons les premiers diagrammes de diffraction obtenus en mode oscillant. Ces derniers sont uniques en leur genre. En effet, ils se distinguent amplement des diagrammes conventionnels par la richesse des structures qu'ils dévoilent. La puissance du mode oscillant résulte du processus de modulation de l'intensité du faisceau incident, qui permet de disposer d'une sonde de grande qualité. En outre, l'étude d'une surface de titanate de strontium d'une grande cristallinité nous permet d'écarter l'hypothèse qu'un artefact instrumental serait à l'origine des structures observées sur le diagramme de diffraction de la muscovite.

Pour la première fois, la nanostructuration de la surface de mica clivée à l'air est mise en évidence. À partir de nos résultats expérimentaux, nous proposons que la surface s'auto-organise lors du clivage. Elle présente alors un arrangement d'îlots dans la limite desquels les atomes de potassium occupent tous les sites réguliers du cristal (épitaxie). Ces îlots sont soit de taille définie soit séparés par une distance définie. Dans les zones interstitielles qui les séparent, on trouve des zones moins riches en ions potassium et dans lesquelles ces derniers forment une couche amorphe.

# Chapitre I

# STRUCTURES DE SURFACES

# Chapitre I
# STRUCTURES DE SURFACES

L'étude des surfaces s'est fortement développée depuis les années 60 [1]. De nouvelles techniques sont continuellement développées dans le but d'étudier des aspects plus complexes des propriétés des surfaces propres ou avec adsorbat. Parmi ces propriétés, l'auto-organisation des nanostructures sur certaines surfaces est particulièrement étudiée. En effet, dans le domaine de la microélectronique, notamment, on tend à repousser les limites de la miniaturisation à l'échelle du nanomètre. On cherche ainsi à fabriquer des nanostructures de manière contrôlée. Dans ce contexte, l'auto-organisation des nanostructures en surface est une méthode de fabrication qui fournit des arrangements très réguliers et très stables.

## I-1- Structure et nanostructuration des surfaces

Avant d'aborder le thème des nanostructures à proprement parler, nous allons discuter de la structure des surfaces propres ou avec adsorbat.

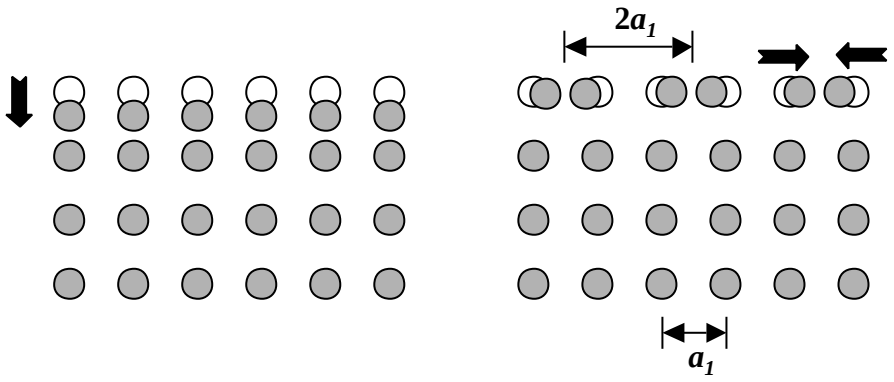



***Figure I-1-1 : Vues schématiques d'une relaxation (à gauche) et d'une reconstruction (à droite) de la couche superficielle.***
*Les positions qu'occuperaient les atomes dans le cas d'une terminaison simple du cristal sont représentées par les sphères blanches. La reconstruction induit ici un dédoublement de la périodicité à la surface.*

La surface représente un environnement très asymétrique où les atomes ont une coordinence et une structure électronique modifiées par rapport aux atomes du volume. Il en résulte que la

structure de la surface peut être radicalement différente d'une simple terminaison du cristal. Cette modification de structure peut se manifester sous la forme d'une relaxation, c'est-à-dire une dilatation ou une compression de la distance entre les premières couches atomiques. On peut assister aussi à un changement de structure plus radical où les atomes se déplacent parallèlement à la surface. La maille bidimensionnelle de la couche superficielle est alors différente de celle qu'on obtiendrait pour une terminaison simple du cristal : on parle alors de reconstruction (cf. *figure I-1-1*).

## I-1-a- Relaxation et reconstruction des surfaces métalliques

Dans le cas des métaux, les électrons libres sont délocalisés entre les ions et assurent la neutralité du cristal. On peut de manière formelle attribuer à chaque ion une maille de Wigner-Seitz qui contient la charge électronique correspondante (cf. *figure I-1-2*). À la surface, on trouve que la densité électronique subit des variations rapides. Cependant les électrons sont libres de réarranger leur distribution dans l'espace pour abaisser leur énergie cinétique. Le lissage de la densité électronique de surface qui en résulte est à l'origine de la formation d'une couche dipolaire. Cette dernière exerce une force répulsive sur les ions de surface, qui relaxent vers l'intérieur du cristal. En fait, la redistribution de la densité électronique s'étend sur plusieurs couches atomiques donnant éventuellement à la relaxation un caractère oscillatoire amorti.

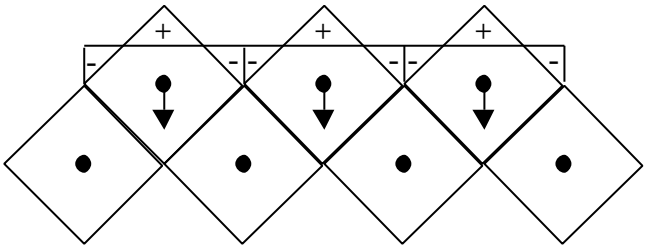



***Figure I-1-2 : Lissage de la densité électronique à la surface d'un métal***

Plus la surface est ouverte et plus la relaxation augmente en amplitude relative et en profondeur. Par exemple, la surface compacte (111) du nickel est une terminaison simple du cristal [2] tandis que parmi les surfaces ouvertes (210) des cubiques faces centrées (cfc), on trouve une contraction entre les deux premières couches de 23% pour le platine et de 16% pour l'aluminium [3].

En plus d'une relaxation de l'espacement des couches superficielles, certaines surfaces subissent une reconstruction entraînant une perte de symétrie mais sans variation de la densité

atomique. C'est le cas des faces (100) de certains matériaux cubiques centrés (cc). La reconstruction la plus étudiée est celle du tungstène qui forme une surstructure c(2×2) en zigzag (cf. *figure I-1-3*) [4].

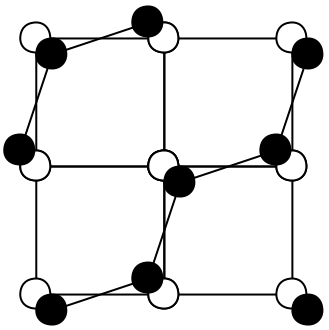


***Figure I-1-3 : Structure en zigzag de W(100)-c(2 ´ 2)***

Alternativement, une reconstruction peut s'accompagner d'une variation de la densité atomique à la surface. C'est le cas pour les surfaces cfc(100) et cfc(110).

Les reconstructions des faces Pt(100), Au(100) et Ir(100) ont un trait commun. La couche superficielle qui aurait une maille quadratique dans le cas d'une terminaison simple du cristal, se réarrange pour former une structure compacte quasi hexagonale. La reconstruction est limitée à la première couche atomique. Le gain en énergie électronique semble plus important que l'énergie liée à la contrainte causée par le désaccord de maille avec le substrat de maille quadratique. L'augmentation de la densité entraîne la formation de marches. Si la surface de l'iridium forme clairement une superstructure (5×1) [5], celles de l'or et du platine semblent être incommensurables avec leurs substrats respectifs. Elles se présentent sous différentes phases suivant la préparation de l'échantillon et la présence de défauts (de marches en particulier), que l'on essaie de décrire à l'aide de maille de grande taille [6].

Quant aux surfaces cfc(110), elles sont plus ouvertes que les cfc(100) de sorte que leur densité atomique est plus petite et leur énergie de surface est plus grande. De ce fait, elles ont une tendance plus prononcée à se reconstruire. Les faces (110) du platine, de l'or et de l'iridium se reconstruisent en une surstructure (1×2) appelée la « reconstruction de la rangée manquante » – missing row reconstruction – dans laquelle une rangée sur deux dans la direction $[1\,\bar{1}\,0]$ est manquante [7-9]. Contrairement, aux faces (100), la reconstruction des faces (110) implique plusieurs couches atomiques. Les deuxième et quatrième couches se reconstruisent en formant

des paires d'atomes et la troisième couche présente une ondulation. À tout ceci, vient s'ajouter une forte relaxation.

## I-1-b- Le cas des semi-conducteurs

Dans le cas des semi-conducteurs les liaisons chimiques sont dirigées, ce qui favorise la coordinence tétraédrique des structures blende et wurtzite. Quand ce type de liaisons est brisé – à la suite d'un clivage –, la surface créée est métastable ou instable. On s'attend à observer des bouleversements beaucoup plus importants sur la configuration atomique que dans le cas des métaux. La surface tend à se déformer pour saturer les liaisons pendantes en créant de nouvelles liaisons à l'intérieur de la surface. En fait, les reconstructions des surfaces des semi-conducteurs sont particulièrement complexes. On peut citer la très célèbre structure (7×7) de la face (111) du silicium, associée à l'avènement du microscope à effet tunnel (STM) [11]. À partir de données de diffraction d'électrons par transmission, Takayanagi et coll. ont proposé le model DAS (Dimer-Adatom Stacking-fault) qui a été vérifié depuis par d'autres techniques [11]. La maille contient douze adatomes, neufs dimères et un trou en un coin. De plus, il y a un défaut d'empilement sur la moitié de la maille (cf. *figure 1-1-4*).

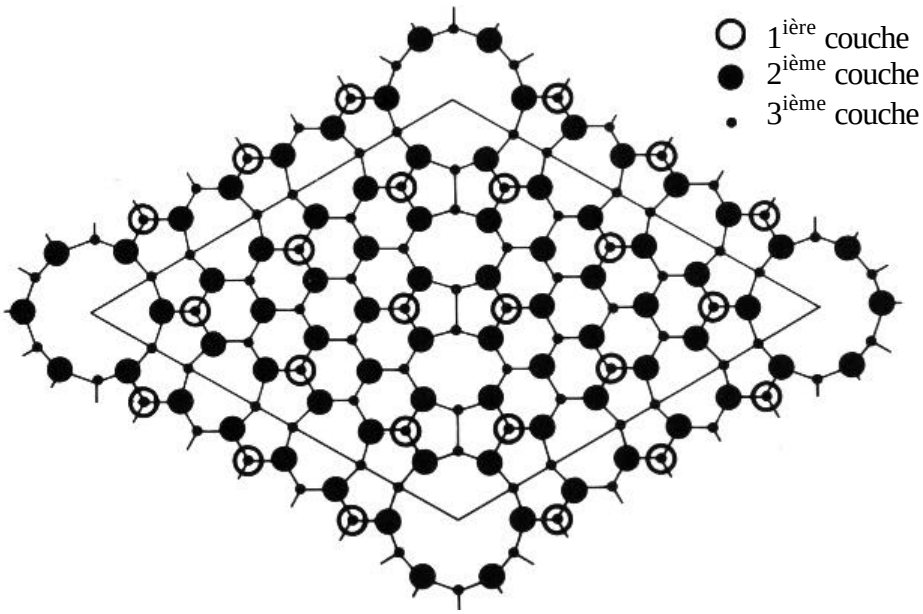



***Figure I-1-4 : Modèle DAS de la structure de Si(111)-(7´7)***

## I-1-c Relaxation et reconstruction induites par un adsorbat

D'une manière simple, on peut dire qu'un adsorbat va diminuer la forte asymétrie de l'environnement dans lequel se trouvent les atomes superficiels du substrat. Ainsi, la contraction entre les deux premières couches atomiques, que l'on observe couramment dans le cas des surfaces métalliques, décroît à mesure que le taux de couverture de l'adsorbat augmente. Dans certains cas, celui de l'adsorption de H sur Cu(110) par exemple [12], la contraction s'annule et on observe même l'effet inverse : une dilatation de l'espacement entre les premières couches du substrat.

L'adsorbat peut aussi défaire une reconstruction. On observe cette restructuration dans le cas des semi-conducteurs quand un adsorbat comme l'hydrogène ou un halogène peut saturer les liaisons pendantes. On l'observe également sur les faces (100) et (110) du platine et de l'iridium si l'adsorbat est électronégatif comme l'oxygène par exemple [13].

À l'opposé, certaines reconstructions qui ne sont pas énergétiquement favorables pour une surface propre peuvent le devenir à l'aide d'un adsorbat. Des donneurs d'électrons comme les métaux alcalins induisent les reconstructions des surfaces cfc{110} du nickel, du cuivre, du palladium ou encore de l'argent. On retrouve la reconstruction (2×1) de la rangée manquante sur l'argent et le palladium. Dans le cas du cuivre et du nickel, on observe la «reconstruction (2×1) de la rangée ajoutée » – added row reconstruction –. En effet, la structure ne semble pas être formée par le retrait mais plutôt par l'ajout d'atomes du substrat par diffusion à la surface [14].

Des petits adsorbats électronégatifs peuvent aussi causer des reconstructions en tendant à s'incorporer dans le substrat. C'est encore le cas des faces (110) du nickel et du cuivre où l'on observe à nouveau une reconstruction du type de la rangée ajoutée.

## I-1-d- Nanostructuration des surfaces

Lors d'une reconstruction induite par adsorption, la surface peut parallèlement s'auto-organiser et former des nanostructures ordonnées qui correspondent à des configurations d'équilibre stable. En effet, à partir de la minimisation de l'énergie libre, il est montré qu'une surface gouvernée par des interactions effectives à longue portée qui décroissent en $1/r^2$ montre des structures périodiques de domaines ordonnées [15]. Ces interactions effectives peuvent être causées par la relaxation de contraintes. Éventuellement, on peut considérer une interaction entre dipôles électriques ou magnétiques. En outre, il existe une relation entre la taille d'un domaine – pour une petite concentration de domaines – et la séparation minimum

entre domaines pour des concentrations intermédiaires. Le rapport de ces grandeurs est d'environ 1/3 quelles que soient la dimensionalité et la symétrie de l'arrangement des domaines.

Un exemple de nanostructures ordonnées est la « phase de bandes » de Cu(110)-(2×1)O [16]. Les bandes sont formées lors de l'adsorption de l'oxygène à travers la nucléation et l'agglomération de rangées Cu-O ajoutées par la reconstruction – added row reconstruction –. Ces bandes sont régulièrement espacées sur la surface et sont séparées par des régions où le substrat est à nu. En variant le taux de couverture en oxygène, la largeur de bande peut être choisie entre 2 et 10 nm.

On peut également citer la surface reconstruite Au(111), qui présente un réseau ordonné de dislocations en forme de chevrons [17], ou encore les surfaces vicinales de Si(111)-(7×7), qui présentent un réseau très régulier de marches simples – impliquant deux couches atomiques – d'une hauteur de 0,3 nm et séparées de 15 nm [18].

On conçoit l'intérêt de l'auto-organisation qui s'opèrent sur certaines surfaces pour la fabrication de nanostructures ordonnées et stables. Elle représente une alternative à d'autres procédés de fabrication, tels que la modification de la surface par l'application d'une sonde locale, qui sont longues et contraignantes et qui ne produisent pas de nanostructures très stables.

## I-2- Les méthodes d'analyse structurales des surfaces

Il existe une grande variété de méthode d'analyse des surfaces. Nous allons nous concentrer sur celles qui permettent une caractérisation structurale des surfaces. On peut les diviser en deux parties. D'une part, certaines méthodes donnent accès au réseau direct de la surface par l'emploi de sondes locales. C'est le cas des microscopies à champ proche telles que la microscopie à effet tunnel (STM : Scaning Tunneling Microscopy) ou la microscopie à force atomique (AFM : Atomic Force Microscopy). D'autre part, on dispose de méthodes fondées sur le processus de la diffraction qui donnent accès au réseau réciproque de la surface. Les sondes utilisées sont notamment les électrons lents (LEED : Low Energy Electron Diffraction), les électrons rapides (RHEED : Reflection High Energy Electron Diffraction), les rayons X ou encore les atomes d'hélium. Dans la suite, nous allons passer en revue ces différentes méthodes en soulignant leur intérêt et leurs limitations.

## I-2-a- Microscopie à champ proche

***STM***

En STM, une pointe métallique dont le rayon de courbure est très petit (inférieur à 1 nm) est approchée à une distance *z* de quelques Ångströms d'une surface conductrice [10]. De cette manière, les fonctions d'onde de la pointe et de la surface se recouvrent. L'application d'une différence de potentiel donne naissance à un courant tunnel. La surface est alors balayée en ajustant constamment la distance *z* de la pointe pour maintenir le courant tunnel constant. Une image de la surface est déduite des données $z(x,y)$. Elle représente une cartographie de la densité électronique de la surface – au niveau de Fermi – qui indique la position des noyaux atomiques. La résolution latérale, qui dépend de la taille de la pointe, peut être inférieure à 5Å. Cette méthode s'est distinguée dès son apparition par l'image de la face reconstruite Si(111)-(7×7) [11].

***AFM***

Le microscope à force atomique est apparu quelques années après celui à effet tunnel pour combler le vide laissé par ce dernier : la caractérisation des surfaces isolantes. Une variante de l'AFM est l'SPFM : Scanning Polarization Force Microscopy [19]. Dans cette variante de l'utilisation de l'AFM, la pointe n'est pas en contact avec la surface mais placée à une distance de 10nm. La topographie et les propriétés diélectriques de la surface sont cartographiées en mesurant la force électrostatique attractive subie par la pointe. La résolution latérale n'est que de 10nm ce qui est le prix à payer pour l'éloignement de la pointe par rapport à la surface. L'intérêt de cette variante de l'AFM est qu'elle permet d'imager les liquides ou les couches faiblement adsorbées à la surface de l'échantillon. Récemment, cette méthode a été utilisée pour étudier l'hydratation de la surface de mica muscovite (cf. §III-4-b). Signalons enfin que les méthodes AFM et STM permettent d'ores et déjà de fabriquer des nanostructures, atome par atome, et de les visualiser [20].

## I-2-b- Diffractions

La différence fondamentale entre les microscopies à champ proche et les méthodes basées sur la diffraction ne réside pas seulement dans le fait que les unes visualisent l'espace direct et les autres l'espace réciproque. Une différence notable est que les premières, des sondes locales, permettent surtout de visualiser l'environnement immédiat des atomes, alors que les secondes fournissent des informations sur les corrélations de paires. En particulier, elles permettront de

faire apparaître une mise en ordre partielle, là où les microscopies donneront une image en apparence désordonnée. Avant de présenter dans la prochaine section notre méthode expérimentale, la diffraction d'électrons lents (LEED : Low Energy Electron Diffraction), nous allons citer trois approches complémentaires fondées elles-aussi sur la diffraction..

***RHEED : Reflection High Energy Electron Diffraction***

La diffraction d'électrons rapides consiste à envoyer sur la surface un faisceau d'électrons, d'énergie entre 1 et 5 keV, en incidence rasante (environ 1°) [21]. La technique est très aisée à mettre en œuvre, car elle ne nécessite qu'un canon à électron et un écran phosphorescent pour visualiser les faisceaux diffractés par la surface. Au contraire de la méthode des électrons lents, il n'est nul besoin de recourir à un système optique fait de grilles, ni à des tensions d'accélération sur l'écran (voir le chapitre II). L'incidence rasante laisse de la place pour faire se dérouler des expériences en même temps que l'analyse, ce qui en fait une technique de choix pour contrôler en temps réel la croissance des couches minces.

***X rasants***

La diffraction des rayons X en incidence rasante repose sur le même principe que la précédente, toutefois elle nécessite des moyens techniques bien plus lourds, car seuls des synchrotrons peuvent délivrer des faisceaux de photons assez intenses pour produire un signal spécifique à la surface qui soit mesurable (la contribution de surface est plusieurs ordres de grandeur inférieure à celle du volume) [22]. Les angles d'incidence sont encore plus rasants que dans le cas du RHEED : 0,1 à 0,6°, de façon à se placer au voisinage de l'angle de réflexion totale. Les figures de diffraction sont aisément interprétables dans le seul cadre de l'approximation cinématique, au contraire de la diffraction d'électrons lents qui se complique souvent par l'existence de la diffraction multiple, comme nous le verrons dans la section suivante.

***Diffraction d'hélium***

Enfin, la diffraction d'atomes (en général des gaz nobles, comme par exemple l'hélium) permet de fournir des informations en provenance de la toute dernière couche de surface : en effet, les jets atomiques monochromatiques sont produits à vitesse thermique, si bien que la pénétration des particules est extrêmement réduite [22]. Toutefois, il n'est pas possible de former des images de diffraction, car la détection se fait au moyen de jauges à ionisation localisées, et l'enregistrement se fait en une série de positions discrètes autour de la surface.

# I-3- La diffraction d'électrons lents

## I-3-a- Naissance de la diffraction des électrons

La découverte de la diffraction des électrons par les surfaces cristallines est étroitement liée aux développements de la mécanique quantique. En 1924, Louis de Broglie postule la nature ondulatoire de la matière [23]. Une particule de matière possède une longueur d'onde, tout comme les photons, les grains de lumière. Pour des énergies convenables, comme on le verra au paragraphe suivant, on s'attend à observer des phénomènes d'interférence avec les électrons. Ainsi ces derniers sont diffractés par le réseau périodique d'un cristal, tout comme dans le cas des rayons X.

Ces phénomènes d'interférence furent mis en évidence pour la première fois par Davisson et Germer en 1927 [24]. Leur expérience consistait à mesurer la distribution angulaire de la diffusion d'un faisceau électronique par une surface polycristalline de nickel. Le dispositif expérimental, composé du canon à électron, de la cible et d'une cage de Faraday pour la mesure, était contenu dans une cloche en verre dans laquelle ils avaient fait le vide.

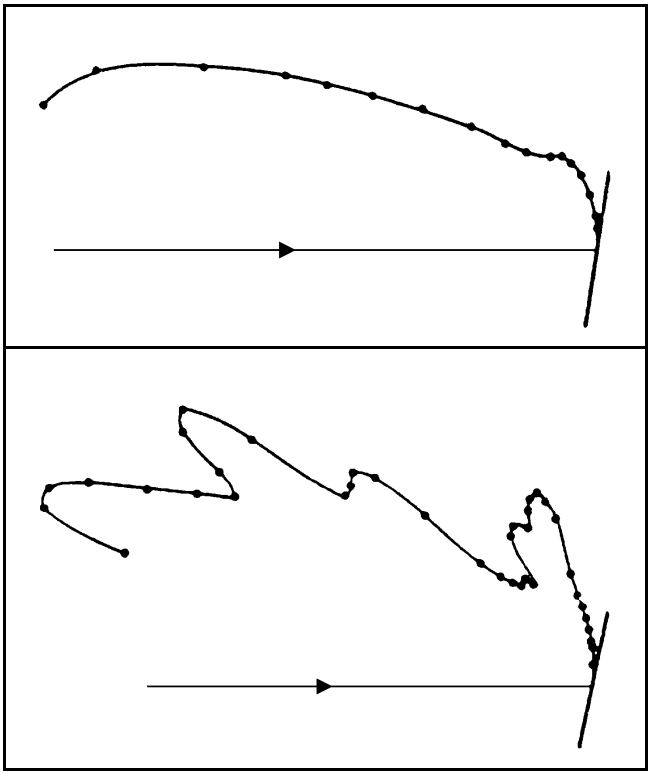


***Figure I-3-1 : Distribution angulaire des électrons diffusés par la surface de nickel***
*La courbe du haut a été obtenue avant, celle du bas après, la recristallisation [24] .*

Si Davisson et Germer cherchaient délibérément à observer des effets de diffraction d'électrons, un accident est à l'origine de leur découverte. Au cours de l'expérience, une bouteille contenant de l'air liquide explosa. La cloche de verre se brisa. Il en résulta une sévère oxydation de la surface de nickel. Par la suite, la couche d'oxyde fut éliminée en chauffant la surface sous atmosphère d'hydrogène. Ce cycle d'oxydo-réduction provoqua une recristallisation de la surface de nickel, à l'origine polycristalline, en microfacettes d'orientation (111). La *figure I-3-1* montre les distributions angulaires des électrons diffusés avant et après l'accident. Dans le cas du nickel recristallisé, la distribution présente une série de maxima et de minima d'intensité. Davisson et Germer cherchèrent alors à interpréter ce résultat comme un effet de transparence du cristal selon certaines directions. Cependant, ils doivent se rendre à l'évidence. L'effet observé n'est pas d'origine corpusculaire mais bien ondulatoire.

## I-3-b- Fondement de la méthode

Une sonde sensible à la structure en surface doit posséder deux propriétés essentielles : une longueur d'onde assez petite pour résoudre les distances interatomiques et une interaction forte avec la matière afin que seules les premières couches atomiques soient «interrogées ». Les électrons lents, dont l'énergie est comprise entre 10 et 500 eV, répondent parfaitement à ces critères.

***Une longueur d'onde de l'ordre des distances interatomiques***

D'une part, leur longueur d'onde est comprise entre 0,5 et 4 Å. Ce résultat s'obtient aisément en combinant les formules reliant l'impulsion $p$ d'un électron à son énergie $E$ et sa longueur d'onde de De Broglie $l$, respectivement.

$$\begin{cases} E = \dfrac{p^2}{2m} \\ p = \dfrac{h}{l} \end{cases} \qquad \text{(I.3 .1)}$$

où $m$ est la masse de l'électron et $h$ est la constante de Planck. L'électron lent étant non-relativiste, son énergie est purement cinétique.

En substituant l'impulsion $p$ dans le système d'équations (I .3.1), on trouve une relation simple entre la longueur, exprimée en Ångströms, et l'énergie, exprimée en électron-volts.

$$l\,(\text{Å}) = \sqrt{\frac{150}{E(\text{eV})}} \qquad \text{(I.3.2)}$$

***Une profondeur de pénétration de quelques nanomètres***

D'autre part, la profondeur de pénétration des électrons lents est de l'ordre de une à dix couches atomiques. Ceci est illustré par la courbe universelle (*figure I-3-2*) [25] présentant une compilation de la variation du libre parcours moyen en fonction de l'énergie, pour différents matériaux.

Dans un cristal, la diffusion des électrons thermiques – dont l'énergie d'excitation est de l'ordre de 25 meV – est causée soit par la présence de défauts, soit par l'interaction avec les phonons. En envoyant des électrons lents (10 < E <500 eV) sur la surface, on assiste à la création rapide d'oscillations collectives de type plasma des électrons de valence (plasmons). De cette manière, les électrons lents incidents perdent de l'énergie et leur libre parcours moyen $L_{pm}$ dans le solide est inférieur à 10Å. L'universalité de la courbe s'explique par le fait que la densité des électrons dans la bande de valence est quasiment la même pour tout matériaux : environ 0,25 électron/Å$^3$.

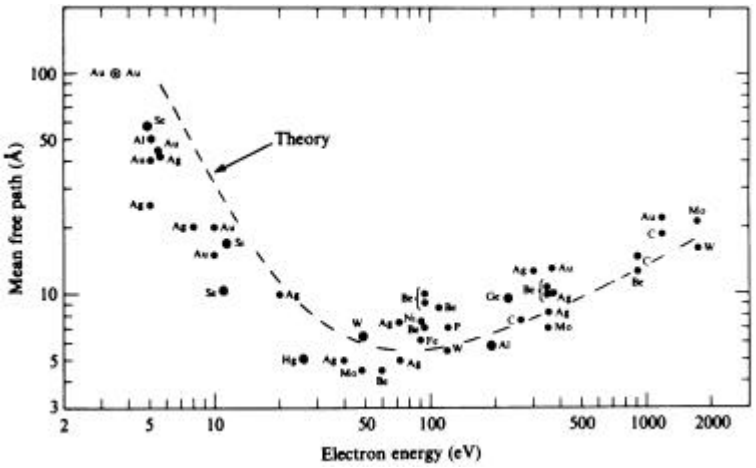



***Figure I-3-2 : Une courbe universelle***

*Le libre parcours moyen électronique varie de manière universelle en fonction de l'énergie incidente, pour un grand nombre de matériaux. La courbe tiretée indique que la théorie permet d'en rendre compte de façon plutôt satisfaisante.*

Le libre parcours moyen $L_{pm}$ fournit une mesure de la distance que les électrons peuvent traverser dans le solide avant de subir une collision inélastique qui leur fait perdre une partie de leur énergie. On le définit comme la distance sur laquelle l'intensité du faisceau est réduite d'un facteur 1/*e*. Si l'on considère un flux *I* d'électrons d'énergie définie traversant une épaisseur *dx* du solide, la perte d'intensité *dI* sur la distance $L_{pm}$ est ainsi donnée par :

$$-\frac{dI}{I}=\frac{dx}{L_{pm}} \qquad \text{(I.3.3)}$$

Après intégration, le flux *I* dépendant de *x* s'écrit alors :

$$I(x) = I(0)e^{-\frac{x}{L_{pm}}} \qquad \text{(I.3.4)}$$

On note que pour x = $3L_{pm}$, l'intensité tombe à 5%. Par conséquent, l'épaisseur 3 $L_{pm}$ est une bonne estimation de la profondeur de pénétration maximale. Cependant, les électrons qui participent à la diffraction ont pénétré jusqu'à une certaine profondeur puis ils ont dû effectuer le trajet inverse pour s'échapper du cristal. Ainsi, la profondeur de pénétration maximale, réduite de moitié, est de l'ordre de 10Å pour les électrons lents.

En conclusion, les électrons semblent constituer une sonde idéale pour l'analyse de la structure des surfaces. Cependant, la forte interactions des électrons lents avec la matière, à l'origine de leur sensibilité à la surface, s'accompagne de phénomènes de diffusions multiples qui rendent ardue l'interprétation des diagrammes de diffraction.

## I-3-c- Le réseau réciproque

***Observation***

Le résultat d'une expérience de diffraction menée sur une surface cristalline est un diagramme de taches présentant une certaine symétrie. La tache centrale est visible même si la surface n'est pas cristalline. Elle correspond à la réflexion du faisceau incident sur la barrière de potentiel de la surface. Pour cette raison, on la nomme tache spéculaire. Il est à noter que le faisceau spéculaire correspond également à une direction de diffraction dans le cas des électrons lents, à la différence de la diffraction des rayons X. En effet, il s'agit d'une diffraction dont le moment de transfert dans le réseau réciproque de surface a une composante parallèle nulle.

Si l'on augmente l'énergie du faisceau incident, le diagramme de diffraction se contracte : les taches se rapprochent de la tache spéculaire, qui reste immobile, et d'autres apparaissent à la périphérie de l'écran fluorescent. De plus, lors de leur déplacement, les taches passent successivement par des minima et des maxima d'intensité.

***Réseau réciproque à trois dimensions***

L'observation de faisceaux diffractés est le résultat d'interférences constructives entre les ondes diffusées, dans toutes les directions, par les atomes du cristal. Dans le cas le plus simple d'un monocristal avec un seul atome par maille, les atomes occupent les nœuds d'un réseau tridimensionnel, repérés par les vecteurs de translations $\vec{T} = m\vec{a}_1 + n\vec{a}_2 + p\vec{a}_3$. Les trois

vecteurs non coplanaires $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$ et $\vec{a}_3$ sont dits « vecteurs de base » du réseau. Pour préciser les cas où les conditions d'interférences constructives sont réalisées, on considère la diffusion d'une onde plane de vecteur d'onde $\vec{k}$ par deux centre diffuseur séparés par $\vec{T}$. Un faisceau diffracté, modélisé par une onde plane de vecteur $\vec{k}'$, existe si le déphasage entre les faisceaux issus des deux centres diffuseurs est nul (modulo $2\pi$) :

$$(\vec{k}' - \vec{k}) \cdot \vec{T} = 2p \times entier \qquad \text{(I.3.5)}$$

Cette équation est satisfaite si le vecteur de diffusion $\vec{k}' - \vec{k}$ a la forme suivante :

$$\vec{k}' - \vec{k} = \vec{g} = h\vec{g}_1 + k\vec{g}_2 + l\vec{g}_3 \qquad \text{(I.3.6)}$$

Dans l'équation (I.3.6) *h*, *k* et *l* sont des nombres entiers. Les vecteurs $\vec{g}_1$, $\vec{g}_2$ et $\vec{g}_3$ vérifient les propriétés suivantes :

$$\vec{g}_i \cdot \vec{a}_j = d_{ij} \cdot 2p \qquad \text{(I.3.7)}$$

où $d_{ij}$ est le symbole de Kronecker : $d_{ij} = 0$ si $i \neq j$ et 1 si $i = j$.

Ils sont construits à partir des vecteurs de base du réseau du cristal de la manière suivante :

$$\vec{g}_1 = 2p \frac{\vec{a}_2 \wedge \vec{a}_3}{(\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3)} \qquad \vec{g}_2 = 2p \frac{\vec{a}_3 \wedge \vec{a}_1}{(\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3)} \qquad \vec{g}_3 = 2p \frac{\vec{a}_1 \wedge \vec{a}_2}{(\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3)} \qquad \text{(I.3.8)}$$

Les vecteurs $\vec{g}$ forment un réseau de Bravais dans l'espace de Fourier associé à l'espace réel, que l'on appelle réseau réciproque. Ce réseau, de vecteurs de base $\vec{g}_1$, $\vec{g}_2$ et $\vec{g}_3$, est le spectre de Fourier du réseau réel. Ainsi, il y a interférence constructive si le vecteur de diffusion est un vecteur du réseau réciproque :

$$\vec{k}' - \vec{k} = \vec{g} \qquad \text{(I.3.9)}$$

Cette égalité est connue sous le nom de condition de Laue.

***Réseau réciproque à deux dimensions***

Cependant, les électrons lents ne sont diffractés que par les atomes de la surface. Ceux-ci occupent les nœuds d'un réseau bidimensionnel, repérés par les vecteurs de translations $\vec{T}_{\parallel} = m\vec{a}_1 + n\vec{a}_2$. La condition de Laue ne doit plus nécessairement être satisfaite dans la direction perpendiculaire à la surface. Elle devient :

$$(\vec{k}' - \vec{k})_{\parallel} = \vec{g}_{\parallel} = h\vec{g}_1 + k\vec{g}_2 \qquad \text{(I.3.10)}$$

où *h* et *k* sont des entiers. Soit $\vec{e}_{\perp}$ un vecteur unitaire normale à la surface.

$$\vec{g}_1 = 2p\,\frac{\vec{g}_2 \wedge \vec{e}_{\perp}}{(\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{e}_{\perp})} \qquad \vec{g}_2 = 2p\,\frac{\vec{e}_{\perp} \wedge \vec{g}_2}{(\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{e}_{\perp})} \qquad \text{(I.3.11)}$$

Les vecteurs $\vec{g}_{\parallel}$ forment un réseau de Bravais à deux dimensions. Comme, il n'existe aucune restriction sur le choix de la composante normale $\vec{g}_{\perp}$, les vecteurs $\vec{g}$ forment un ensemble de droites perpendiculaires à la surface qui est le réciproque du réseau défini par les vecteurs $\vec{T} = \vec{T}_{\parallel}$ dans l'espace réel.

Ainsi, un faisceau diffracté a son vecteur d'onde $\vec{k}'$ possédant les composantes :

$$\begin{cases} \vec{k}'_{\parallel} = \vec{k}_{\parallel} + \vec{g}_{\parallel} \\ k'_{\perp} = \sqrt{k^2 - |\, k_{\parallel} + g_{\parallel}\,|^2} \end{cases} \qquad \text{(I.3.12)}$$

La composante $k'_{\perp}$ est fixée par la conservation de l'énergie. On obtient donc un faisceau diffracté pour chaque vecteur $\vec{g}_{\parallel}$ tant que l'énergie de l'électron lent est suffisante.

Une construction géométrique, connue sous le nom de construction d'Ewald, permet de déterminer le nombre et les angles respectifs des rayons diffractés.

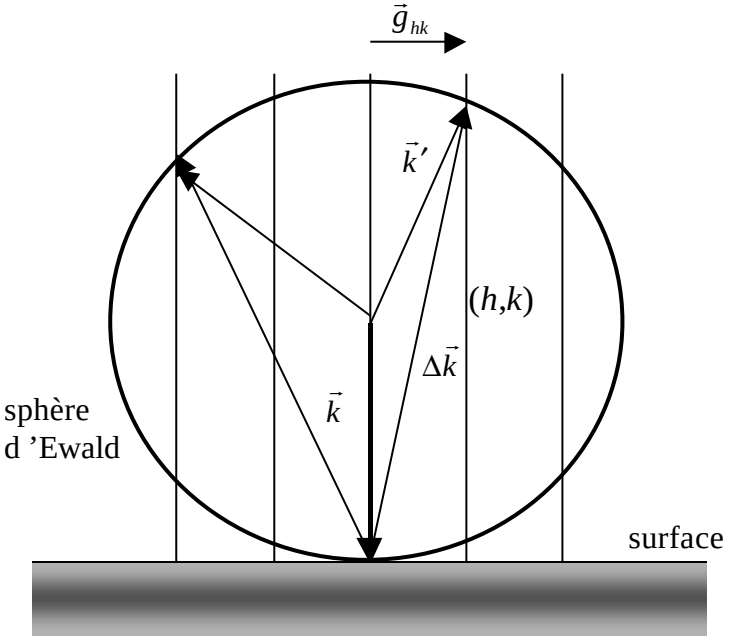



***Figure I-3-3 : La construction d'Ewald***

***Construction d'Ewald***

La condition de Laue est prise en compte en traçant perpendiculairement à la surface les droites du réseau réciproque. Une sphère de rayon $\|\vec{k}\|$, la sphère d'Ewald, indique l'ensemble des vecteurs $\vec{k}'$ qui conservent l'énergie (*Figure I-3-3*) . Les transferts de vecteurs d'onde $\Delta\vec{k}$ donnant lieu à une tache de diffraction s'obtiennent en réalisant l'intersection de la sphère d'Ewald et les droites du réseau réciproque. Les normes des vecteurs $\vec{g}_{\|}$ s'écrivent $g_{hk}$ suite à la formule (I.3.10). La droite du réseau réciproque, associée à la valeur $g_{hk}$, est indexée par le couple $(h,k)$.

Pour une incidence normale, on obtient un diagramme de diffraction qui représente à un facteur d'échelle près, une coupe du réseau réciproque dans le plan parallèle à la surface. Si $\vec{d}_{hk}$ est le vecteur position de la tache $(h,k)$ sur le diagramme de diffraction, on déduit la relation suivante :

$$\vec{d}_{hk} = \frac{Rl}{2p} \cdot \vec{g}_{hk} \qquad \text{(I.3.13)}$$

Le facteur d'échelle est donc $Rl/2p$ .

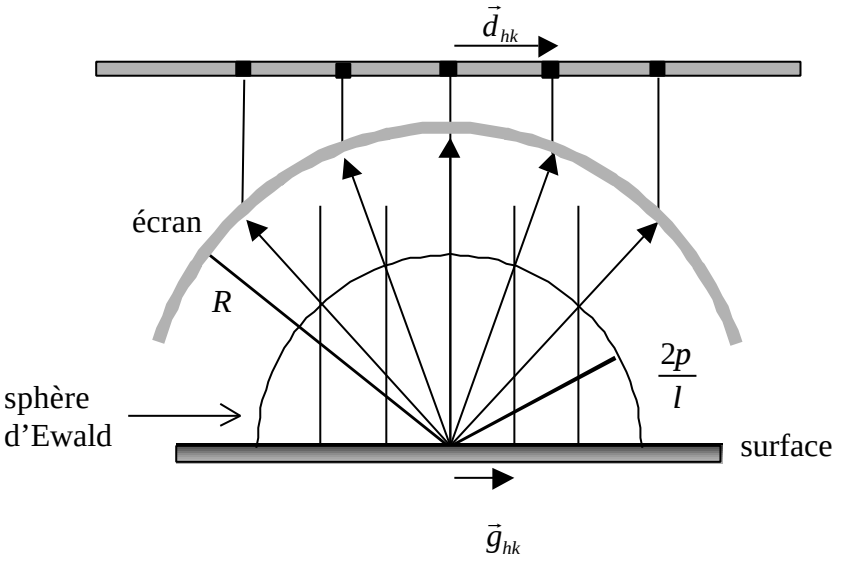



***Figure I-3-4 : Visualisation de l'espace réciproque***

*Le diagramme de diffraction représente, à un facteur d'échelle près, le réseau réciproque de la surface*

À ce stade, on comprend que si l'énergie augmente, le rayon de la sphère d'Ewald augmente et le diagramme se contracte. Cependant, il faut préciser qu'en pénétrant dans le cristal, les électrons franchissent une barrière de potentiel positif de hauteur $V_0$. Ils subissent alors une réfraction. En supposant les variations de $V_0$ négligeables le long de la surface, seule la composante normale du vecteur d'onde de l'électron est modifiée. La longueur d'onde $l$ dans la formule I.3.13 est donnée par

$$l[\text{Å}] = \sqrt{\frac{150}{E - V_0[\text{eV}]}} \qquad \text{(I.3.14)}$$

***Surface d'épaisseur finie***

En réalité, les électrons pénètrent quelques couches atomiques et ceci affecte le diagramme de diffraction. En effet, la surface vue par les électrons est d'épaisseur finie et il faut donc prendre en compte la contribution des premiers plans atomiques sous-jacents. Qualitativement, on peut deviner à quoi va ressembler le réseau réciproque. Il correspond à la situation intermédiaire entre le cas strictement bidimensionnel et le cas à trois dimensions. La différence se trouve dans la direction $\vec{g}_3$ : d'un côté une droite, de l'autre une ligne de points espacés de $\| \vec{g}_3 \|$. Le résultat est un ensemble de droites modulées, possédant des ventres aux positions repérées par un multiple du vecteur $\vec{g}_3$ et des nœuds aux positions intermédiaires. Les ventres indiquent des maxima d'intensité diffractée. Ils correspondent à la situation où toutes les couches atomiques visitées par les électrons interfèrent de manière constructive les unes avec les autres. Quant aux nœuds, ils indiquent des minima d'intensité. Dans ce cas, les contributions des différentes couches atomiques s'annulent pas interférence destructive.

## I-3-d- Informations structurales tirées de la diffraction d'électrons lents

Un diagramme de diffraction composé de taches fines et intenses sur un fond noir caractérise une surface bien ordonnée. Pour cette raison, beaucoup de laboratoires sont équipés d'un diffractomètre à électrons lents dans le seul but de vérifier qualitativement l'état cristallin des surfaces.

Bien sûr, l'intérêt de la diffraction d'électrons lents ne se limite pas à ces vérifications de routine. Pour une incidence normale, le diagramme de diffraction représente, à un facteur d'échelle près, le réseau réciproque bidimensionnel de la surface. La position des taches de

diffraction donne accès aux vecteurs de bases $\vec{g}_1$ et $\vec{g}_2$ via la formule I.3.13. On en déduit la taille et la forme de la maille de surface.

Les informations sur le contenu de la maille se déduisent de l'intensité des taches de diffraction. Cependant, la procédure est loin d'être triviale. On mesure la variation de l'intensité d'un certain nombre de taches avec l'énergie et on compare le résultat avec un spectre théorique. Ce dernier est calculé à partir d'une structure d'essai. Le calcul est alourdi par la nécessité de recourir à la théorie dite « dynamique », qui prend en compte le phénomène de diffusion multiple. Tant que la comparaison n'est pas satisfaisante, la structure d'essai est modifiée et un nouveau calcul est effectué.

L'étude du profil des taches fournit des informations sur les défauts structuraux des surfaces. Elle ne requiert pas l'utilisation de la théorie dynamique. Ce type d'étude fera l'objet du paragraphe I-3-f-.

## I-3-e- Diffusion élastique des électrons

***Diffusion élastique des électrons par un atome***

Considérons un électron interagissant avec le potentiel électrostatique, supposé sphérique, créé par un atome. La diffusion élastique de l'électron peut être décrite par une équation de Schrödinger dont la solution stationnaire présente un comportement asymptotique de la forme :

$$\Psi(\vec{r}) = \exp[i\vec{k}.\vec{r}] + \frac{f(q)}{r}\exp[i\vec{k}'.\vec{r}] \qquad \text{(I.3.15)}$$

Le premier terme du membre de droite est la fonction d'onde des électrons incidents, de vecteur d'onde $\vec{k}$ .

$$\Psi_i(\vec{r}) = \exp[i\vec{k}.\vec{r}] \qquad \text{(I.3.16)}$$

Le second terme est la fonction d'onde des électrons diffusés, de vecteur d'onde $\vec{k}'$ .

$$\Psi_d(\vec{r}) = \frac{f(q)}{r}\exp[i\vec{k}'.\vec{r}] \qquad \text{(I.3.17)}$$

Le facteur de diffusion $f(q)$ se calcule par la méthode des déphasages [26]. La symétrie supposée sphérique du potentiel électrostatique de l'atome permet de décomposer la fonction d'onde décrivant l'électron en « fonctions d'ondes partielles ». Chacune d'elles, caractérisée par un nombre quantique $l$ différent, évolue indépendamment des autres. L'effet du potentiel diffuseur consiste alors en un déphasage $d_l$ de chaque onde partielle. L'introduction du déphasage peut se comprendre qualitativement en considérant une onde plane qui traverse un puits de potentiel carré. À l'intérieur du puits, l'onde plane a une longueur d'onde plus courte

et sa phase évolue plus vite qu'en l'absence du puits, d'où l'apparition d'un déphasage. De plus, l'analogie avec le puits carré montre qu'il existe des effets de résonance. Les ondes se réfléchissent sur les parois du puits et pour certaines énergies, elles se renforcent par interférences constructives. Ceci produit un maximum d'amplitude pour l'onde sortante, avec les variations correspondantes du déphasage. Celui-ci peut donc dépendre fortement de l'énergie et inclut des effets de diffusion multiple à l'intérieur de l'atome lui-même. La résolution des équations régissant l'évolution des ondes partielles débouche sur l'expression du facteur de diffusion atomique :

$$f(k,q) = \frac{1}{2ik}\sum_l (2l+1)[\exp(2id_l) - 1]P_l(\cos q) \qquad \text{(I.3.18)}$$

où $P_l$ est le polynôme de Legendre de degré $l$.

***Diffusion élastique des électrons par un cristal***

Dans le calcul qui suit, une seule diffraction est prise en compte, une deuxième diffraction successive étant considérée comme hautement improbable. Cette hypothèse est la base de la théorie dite « cinématique » développée dans le cadre de la diffraction des rayons X. Comme on vient de le montrer, elle n'est pas valable dans le cas des électrons lents. Cependant, la théorie cinématique est une bonne approximation pour l'étude des structures partiellement désordonnées ou de période supérieure à celle de la maille (cf. le paragraphe I-3-f-).

Le faisceau d'électrons incidents est représenté par une onde plane $\Psi_i(\vec{r})$ de vecteur $\vec{k}$ (formule I.3.16).

Les nœuds du réseau cristallin sont repérés par les vecteurs

$$\vec{r}_{mnp} = m\vec{a}_1 + n\vec{a}_2 + p\vec{a}_3 \qquad \text{(I.3.19)}$$

où *m*, *n* et *p* sont des entiers relatifs. Les atomes sont localisés aux positions :

$$\vec{r}_{mnp} = u\vec{a}_1 + v\vec{a}_2 + w\vec{a}_3 \qquad \text{(I.3.20)}$$

où *u*, *v* et *w* sont des fractions.

Au point d'observation $\vec{r}$ supposé à une grande distance du cristal, l'amplitude de l'onde diffractée par le cristal s'écrit pour un vecteur de diffusion $\vec{K} = \vec{k'} - \vec{k}$ donné :

$$\Psi_d \propto \sum_{mnp}\sum_{uvw} f_{uvw}(k,q)\exp[\,i\vec{K}.(\vec{r}_{mnp}+\vec{r}_{uvw})] \qquad \text{(I.3.21)}$$

Le facteur $e^{i\vec{K}.(\vec{r}_{mnp}+\vec{r}_{uvw})}$ rend compte du déphasage entre les ondes diffractées respectivement en $(\vec{r}_{mnp}+\vec{r}_{uvw})$ et à l'origine des coordonnées. L'atome repéré dans la maille par $\vec{r}_{uvw}$, diffuse les électrons avec l'amplitude $f_{uvw}(k,q)$.

L'amplitude diffractée se réécrit sous la forme d'un produit d'un «facteur de structure» $F$, qui ne dépend que de la nature et de la disposition des atomes dans la maille, et d'un «facteur de réseau» $G$ qui ne dépend que de l'arrangement des nœuds du réseau.

$$\Psi_d \propto F(k,q).G(\vec{K}) \qquad \text{(I.3.22)}$$

$$\begin{cases} F(k,q) = \sum_{uvw} f_{uvw}(k,q)\exp(i\vec{K}.\vec{r}_{uvw}) \\ G(\vec{K}) = \sum_{mnp} \exp(i\vec{K}.\vec{r}_{mnp}) \end{cases} \qquad \text{(I.3.23)}$$

Cependant, la quantité mesurable n'est pas l'amplitude mais l'intensité diffractée :

$$I = \left|\Psi_d\right|^2 \propto \left|F(k,q)\right|^2.\left|G(\vec{K})\right|^2 \qquad \text{(I.3.24)}$$

On appelle $L(\vec{K}) = \left|G(\vec{K})\right|^2$ la fonction d'interférence. Elle caractérise l'état cristallin. Dans le cas d'un cristal de dimension $N_1a_1 \times N_2a_2 \times N_3a_3$,

$$L(\vec{K}) = \frac{\sin^2\frac{N_1\vec{K}.\vec{a}_1}{2}}{\sin^2\frac{\vec{K}.\vec{a}_1}{2}} \frac{\sin^2\frac{N_2\vec{K}.\vec{a}_2}{2}}{\sin^2\frac{\vec{K}.\vec{a}_2}{2}} \frac{\sin^2\frac{N_3\vec{K}.\vec{a}_3}{2}}{\sin^2\frac{\vec{K}.\vec{a}_3}{2}} \qquad \text{(I.3.25)}$$

La fonction d'interférence présente une série de maxima quand le vecteur de diffusion satisfait simultanément aux trois conditions de Laue

$$\vec{K}.\vec{a}_i = 2p \times \textit{entier relatif} \qquad i = 1,2,3 \qquad \text{(I.3.26)}$$

c'est-à-dire quand le vecteur de diffusion est un vecteur du réseau réciproque à trois dimensions $\vec{g} = h\vec{g}_1 + k\vec{g}_2 + l\vec{g}_3$.

Ces pics de la fonction d'interférence ont une hauteur proportionnelle à $(N_1N_2N_3)^2$ et des largeurs proportionnelles $1/N_1a_1$, $1/N_2a_2$ et $1/N_3a_3$ dans les directions de l'espace réciproque définies par $\vec{g}_1$, $\vec{g}_2$ et $\vec{g}_3$, respectivement.

Pour une monocouche d'extension infinie ($N_1 \to \infty$, $N_2 \to \infty$, $N_3 = 1$)

$$L(\vec{K}) = \sum_{\vec{g}_{\parallel}} d(\vec{K}_{\parallel} - \vec{g}_{\parallel}) \qquad \text{(I.3.27)}$$

Bien sûr, les électrons pénètrent quelques couches atomiques et le nombre $N_3$ vaut quelques unités. Dans ce cas, on obtient la fonction d'interférence calculée pour une monocouche, modulée par le troisième facteur de l'équation I.3.25. Cette modulation entraîne que l'intensité des taches de diffraction dépend de l'énergie. Quand la troisième condition de Laue est satisfaite, l'intensité des taches est maximale : les couches interfèrent de manière constructive les unes avec les autres. De même, on peut atteindre des conditions d'interférence destructive pour certaines valeurs de l'énergie. L'intensité des taches est alors minimale.

Pour rendre compte d'une manière plus réaliste de la pénétration finie des électrons, on peut introduire un coefficient d'atténuation défini comme le rapport des amplitudes diffusées par deux couches successives :

$$a = \frac{\Psi_{d\,n+1}}{\Psi_{d\,n}} \qquad \text{(I.3.28)}$$

où $\Psi_{d\,n}$ est l'amplitude diffusée par la $n^{\text{ième}}$ couche atomique.

En supposant que les atomes occupent les nœuds du réseau, l'amplitude totale diffusée par le cristal se réécrit

$$\Psi_d \propto F(k,q)\sum_{mnp} a^{\,p} \exp(i\vec{K}.\vec{r}_{mnp}) \qquad \text{(I.3.29)}$$

La fonction d'interférence devient :

$$L(\vec{K}) = \frac{\sin^2 \frac{N_1\vec{K}.\vec{a}_1}{2}}{\sin^2 \frac{\vec{K}.\vec{a}_1}{2}} \frac{\sin^2 \frac{N_2\vec{K}.\vec{a}_2}{2}}{\sin^2 \frac{\vec{K}.\vec{a}_2}{2}} \frac{1}{1+a^2-2a\,\cos(\vec{K}.\vec{a}_3)} \qquad \text{(I.3.30)}$$

Elle est représentée sur la *figure I-3-5*.

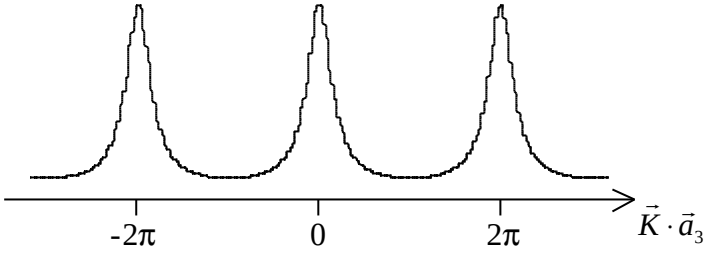



***Figure I-3-5 : Modulation de la fonction d'interférence.***

***Effet de la température***

Jusqu'ici, les positions des atomes étaient fixes. Implicitement, on a traité le cas particulier de la température nulle. Comme on le verra au paragraphe suivant (§I-3-f-), l'effet d'une température finie est d'atténuer l'intensité des taches de diffraction et d'augmenter le fond du diagramme de diffraction. Il est pris en compte en multipliant l'intensité calculée à température nulle par le facteur de Debye

$$I_T = I_0 \cdot e^{-2M} \qquad \text{(I.3.31)}$$

Dans la limite où la température est très grande devant la température de Debye de surface ($T >> q_D$), le facteur $M$ est donné par la formule :

$$M = \frac{3K^2T}{2mk_Bq_D^2} \qquad \text{(I.3.32)}$$

Le déplacement aléatoire des atomes fait que les ondes diffusées s'ajoutent de façon moins cohérente. L'effet est croissant avec l'énergie puisque pour une longueur d'onde plus petite, la différence de phase introduite par les déplacements est plus importante.

***Diffusion multiple***

La théorie cinématique n'est pas appropriée pour décrire la diffraction des électrons. En effet, elle repose sur l'hypothèse de la diffraction unique. Or la sensibilité des électrons à la surface est liée à une forte interaction avec la matière. Il n'est donc pas possible de négliger les processus de diffusion multiple.

Par exemple, la théorie cinématique prévoit que le spectre énergétique de l'intensité d'une tache de diffraction est une séquence de pics centrés sur les énergies pour lesquelles la troisième condition de Laue est satisfaite. En pratique, ces pics ne sont pas toujours centrés sur les bonnes énergies et il en existe de nombreux supplémentaires (pics secondaires).

## I-3-f- Analyse du profil des taches

***Validité de l'approximation cinématique***

Devant les contraintes énormes imposées par la diffusion multiple, la question se pose s'il n'existe pas un type d'étude pour lequel l'approximation cinématique est valide. Il faut alors renoncer à extraire les informations de l'intensité absolue des taches de diffraction. Cependant, l'étude du profil angulaire des taches reste envisageable : il donne accès à l'arrangement d'objets de taille supérieure à la maille de surface.

Il convient de noter par ailleurs que dans l'optique de l'étude des surfaces nanostructurées, les phénomènes de diffraction multiple perdent de leur pertinence, dans la mesure où ils n'interviennent avec une probabilité significative que sur des distances de l'ordre de quelques distances atomiques. La corrélation entre des sites situés à des distances de l'ordre de quelques nanomètres ne sera donc que fort peu influencée par ces phénomènes.

***Défauts en surface***

Le réseau réciproque d'une surface parfaite et d'extension infinie est un ensemble de droites perpendiculaires au plan de la surface. En présence de défauts, les droites deviennent des tiges d'épaisseur finie. Cet effet est déjà visible si l'on donne une valeur finie à $N_1$ ou $N_2$ dans la fonction d'interférence (I.3.25). Dans ce cas, on n'obtient plus une fonction delta de Dirac mais une fonction du type $\sin^2 Nx/\sin^2 x$ dont la largeur à mi-hauteur est proportionnelle à $1/N$. Cette fonction possède $N$-2 pics secondaires entre deux pics principaux successifs.

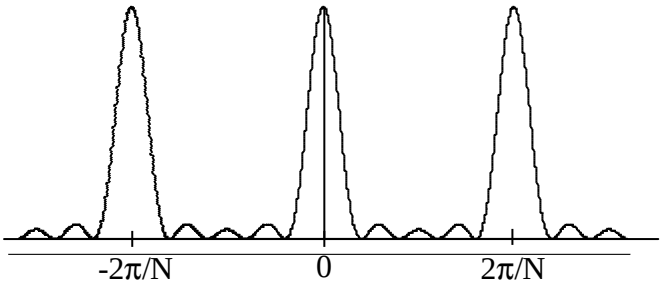



***Figure I-3-6 : Fonction d'interférence d'une terrasse.***

Considérons un cristal présentant des distorsions. La position du nœud d'indice $j$ du réseau réel est donnée par :

$$\vec{r}_j' = \vec{r}_j + \vec{u}_j \qquad \text{(I.3.33)}$$

où $\vec{u}_j$ est un vecteur déplacement par rapport à la position idéale du nœud $\vec{r}_j$.

L'amplitude de l'onde diffractée par le cristal pour un vecteur de diffusion $\vec{K}$ donné devient :

$$\Psi_d \propto F(k,q).\sum_j \exp[i\vec{K}.(\vec{r}_j + \vec{u}_j)] \qquad \text{(I.3.34)}$$

La présence de défauts se manifeste par l'augmentation du nombre de coefficients nécessaires pour décrire la structure de la surface. Pour introduire une longueur d'onde $\Lambda$ associée à ces défauts, on écrit $\vec{u}_j$ sous la forme sinusoïdale :

$$\vec{u}_j = \vec{d}\cos(2px_j/\Lambda) \qquad \text{(I.3.35)}$$

où $\vec{d}$ est un vecteur parallèle à l'une des trois périodes du réseau réel, $\vec{a}_1$ par exemple.

Sous cette forme, le déplacement $\vec{u}_j$ est une modulation de l'espacement des nœuds du réseau dans la direction de $\vec{a}_1$. Pour des déplacements de petite amplitude ($d << a_1$)

$$\Psi_d \propto F(k,q).\sum_j \exp[i\vec{K}.\vec{r}_j]\times\exp[i\vec{g}\cdot\vec{d}\cos(2px_j/\Lambda)] \qquad \text{(I.3.36)}$$

où le vecteur $\vec{g}$ appartient au réseau réciproque et où l'on a négligé les produits scalaires d'ordre supérieur $d\vec{K}.\vec{u}_j = (\vec{K}-\vec{g}).\vec{u}_j$.

Par la suite, on effectue un développement au premier ordre de la deuxième exponentielle de l'équation I.3.36 :

$$\Psi_d \propto F(k,q).\sum_j \left\{\exp[i\vec{K}.\vec{r}_j] + i\vec{g}\cdot\vec{d}\cos(2px_j/\Lambda)\exp[i\vec{K}\cdot\vec{r}_j]\right\} \qquad \text{(I.3.37)}$$

Le premier terme de l'équation I.3.37 est l'amplitude diffractée par un cristal parfait. Le deuxième terme représente la contribution des défauts, aux positions $K_x = 2ph/a_1 \pm 2p/\Lambda$. Si

le cristal a une dimension $N_1a_1$ dans la direction de $\vec{a}_1$, les tiges du réseau ont une largeur à mi-hauteur de $2p/N_1a_1$ dans la même direction. Si $\Lambda$ est supérieure à $N_1a_1$, la contribution des défauts s'ajoute aux tiges et entraîne un nouvel élargissement, d'autant plus important que $h$ est grand en valeur absolu. Si $\Lambda$ est très inférieure à $N_1a_1$, l'intensité diffusée par les défauts tombe dans le fond du diagramme et la forme de la tige est inchangée en largeur mais d'une intensité réduite.

Dans le cas de vibrations thermiques, la longueur d'onde $\Lambda$ est de l'ordre des dimensions atomiques ($\Lambda << N_1a_1$). Par conséquent, on s'attend à observer une intensité importante dans le fond du diagramme. Les taches de diffraction ne subissent pas d'élargissement mais simplement une perte en intensité.

Quant aux défauts ponctuels, ils possèdent principalement des coefficients de Fourier associés à des longueurs d'onde petites ($\Lambda << N_1a_1$). Ainsi ils ne contribuent de manière significative qu'au fond diffus du diagramme de diffraction.

Si on considère une surface présentant des champs de déplacements dont la répartition est aléatoire, les longueurs d'onde associées peuvent être beaucoup plus grandes, telles que $\Lambda$ soit du même ordre que $N_1a_1$. Dans ce cas, ces champs élargissent les taches de diffraction d'autant plus que l'on s'éloigne de la tache spéculaire, c'est-à-dire que $h$ est grand en valeur absolue. C'est pourquoi on n'observe pas de taches de diffraction aux grands angles.

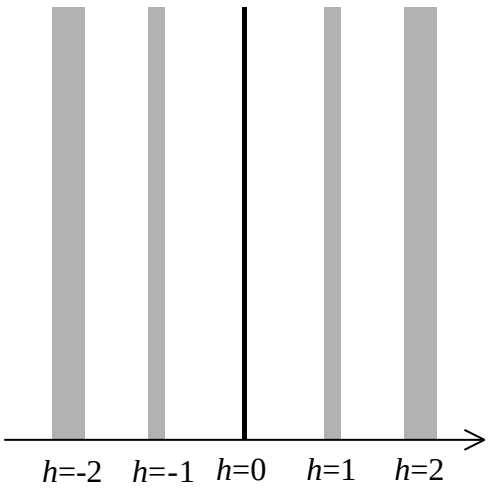



***Figure I-3-7 : Réseau réciproque d'une surface présentant des champs de déplacements dont la répartition est aléatoire.***

*Les champs de déplacements provoquent un élargissement des tiges du réseau réciproque de la surface d'autant plus important que l'on s'éloigne de la tache spéculaire.*

***Les marches***

Les marches constituent un type de défaut très différent des précédents. Les atomes occupent les sites réguliers du cristal mais la surface se présente selon une topographie particulière. Dans la suite, nous supposerons que les trois périodes du cristal $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$ et $\vec{a}_3$ forment un trièdre direct et que les marches sont orientés suivant $\vec{a}_1$, comme l'indique la *figure I-3-8*. La surface est supposée lisse le long de la deuxième période $\vec{a}_2$.

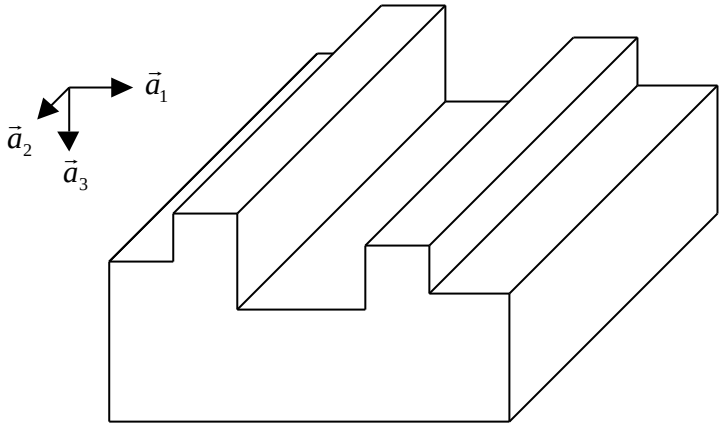



***Figure I-3-8 : Orientation des marches***

*Les trois périodes du cristal forment un trièdre direct. Les marches sont orientées suivant $\vec{a}_1$, la surface étant supposée lisse dans la direction de $\vec{a}_2$.*

Nous rappelons que les vecteurs du réseau réciproque du cristal s'écrivent :

$$\vec{g} = h\vec{g}_1 + k\vec{g}_2 + l\vec{g}_3$$

Les périodes $\vec{g}_1$, $\vec{g}_2$, et $\vec{g}_3$ du réseau réciproque du cristal sont colinéaires à $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$ et $\vec{a}_3$ respectivement. Puisque le cristal n'est pas modifié dans la direction de $\vec{a}_2$, nous nous contenterons d'étudier le réseau réciproque des distributions de marches dans le plan $k$=0 de l'espace réciproque.

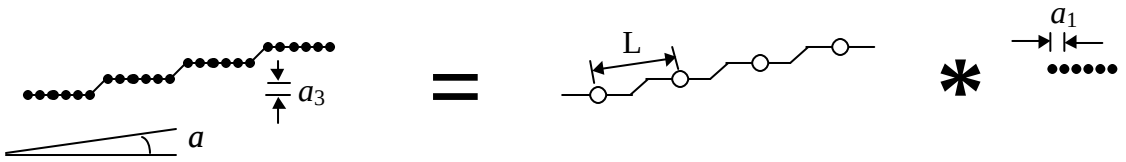



***Figure I-3-9 : Décomposition d'une surface vicinale***

*Une surface vicinale peut être décrite comme la convolution d'une terrasse par le réseau formé par la position des centres de chaque terrasse. La période caractéristique des marches est notée « L ».*

Dans un premier temps, nous allons traiter le cas le plus simple d'une surface vicinale. Elle est obtenue en coupant un cristal selon un plan faisant un angle $a$ de quelques degrés avec un

plan dense. Elle présente un arrangement parfaitement régulier de marches monoatomiques ascendantes. Afin de déterminer son réseau réciproque, il est utile de la décrire comme la convolution d'une terrasse par le réseau formé par la position des centres de chaque terrasse (cf. *Figure I-3-9*).

L'intérêt d'une décomposition sous la forme d'un produit de convolution est que ce dernier se transforme en produit simple dans l'espace de Fourier associé. Ainsi, le réseau réciproque d'une surface vicinale est le produit du réseau réciproque d'une terrasse unique par le réseau réciproque de celui formé par la position des centres de chaque terrasse.
La terrasse est une surface dense de très petite taille. Son réseau est donc un ensemble de tiges épaisses et bien espacées. Les tiges sont orientées perpendiculairement à la terrasse et sont donc inclinées d'un angle $a$ par rapport à la surface.
Le plan formé par les centres des terrasses est, quant à lui, très étendu et peu dense. Le réseau réciproque des centres des terrasses est donc un ensemble de tiges perpendiculaires à la surface, beaucoup plus fines et moins espacées que celles associées aux terrasses.
Les deux réseaux réciproques obtenus, inclinés l'un par rapport à l'autre d'un angle $a$, sont représentés sur la *figure I-3-10*. On observe de la diffraction quand l'intersection des deux réseaux est non nulle, au voisinage de la sphère d'Ewald.

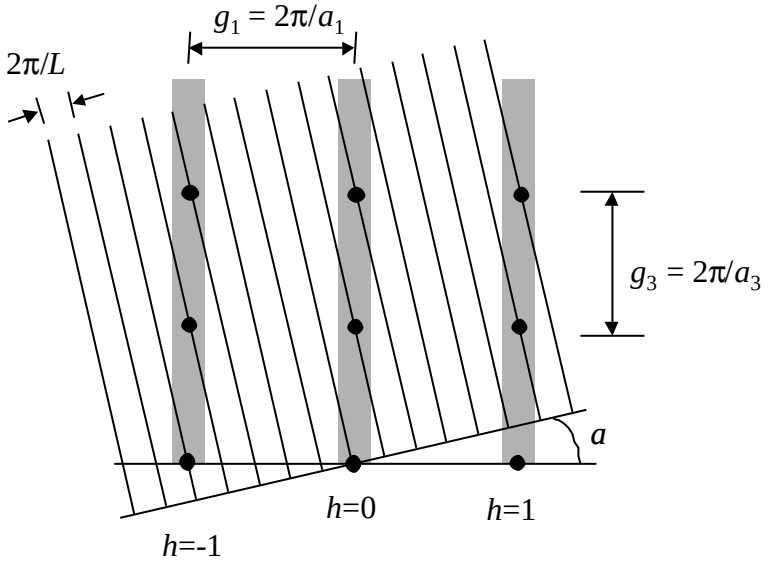



***Figure I-3-10 : Réseau réciproque d'une surface vicinale.***
*Les points appartiennent au réseau tridimensionnel du cristal.*

Sur la *figure I-3-10*, les points du réseau tridimensionnel du cristal sont également représentés. Ils appartiennent nécessairement au réseau réciproque de la surface vicinale. En

effet, puisque nous avons supposé que tous les atomes occupent des sites réguliers du cristal, la surface vicinale impose les mêmes conditions d'interférences constructives que le cristal.

À mesure que l'angle $a$ croît, les terrasses voient leur taille diminuer et le plan contenant les centres de terrasses devient moins dense. Dans l'espace réciproque, les tiges associés aux terrasses s'élargissent et celles associées aux centres de terrasses s'éloignent les unes des autres.

Le profil des taches de diffraction varie considérablement avec l'énergie. Il peut se déduire à l'aide de la construction d'Ewald (cf. §I.3.c). Pour une énergie donnée, les points du réseau réciproque associés à une tache de diffraction sont interceptés par la sphère d'Ewald. Sur la *figure I-3-11*, on considère le profil d'une tache pour deux valeurs particulière de l'énergie.

D'une part, on peut se placer dans des conditions «en phase », c'est-à-dire choisir l'énergie de telle sorte que la troisième condition de Laue soit respectée. L'observation d'une tache de diffraction implique que les deux premières conditions de Laue sont elles aussi satisfaites. La sphère d'Ewald intercepte alors un point du réseau réciproque tridimensionnel du cristal. Toutes les terrasses de la surface vicinale interférent de manière constructive. Le profil de la tache de diffraction qui en résulte est un pic très fin qui rend compte de l'ordre à grande distance. Tout ce passe comme s'il n'y avait pas de marches.

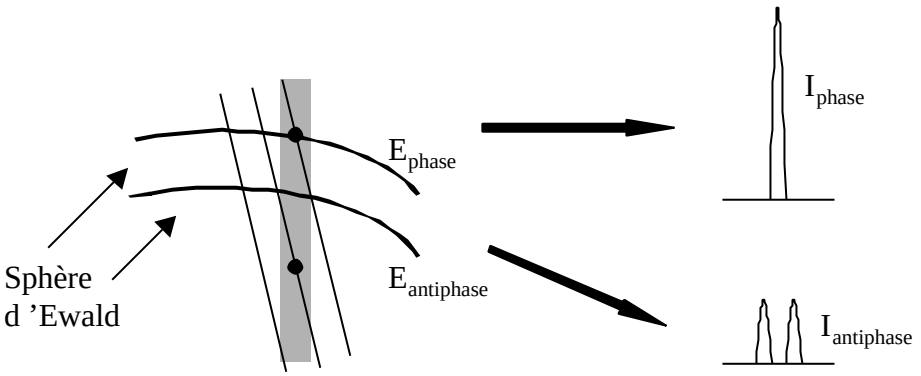



***Figure I-3-11 : Profil d'une tache déduits de l'intersection du réseau réciproque et de la sphère d'Ewald.***

*Dans des conditions de phase, la sphère d'Ewald intercepte un point du réseau tridimensionnel du cristal. Le pic fin qui en résulte rend compte de l'ordre à grande distance. Dans des conditions antiphase, la sphère d'Ewald intercepte deux points du réseau réciproque de la surface vicinale. Le doublet de pics qui en résulte rend compte de la structure de marches.*

D'autre part, on peut se placer dans des conditions d'«antiphase », c'est-à-dire choisir l'énergie de telle sorte que les terrasses interférent de manière destructive les unes avec les autres. La sphère d'Ewald intercepte alors deux points du réseau réciproque de la surface

vicinale. Le profil de la tache de diffraction observé est composé de deux pics de faible intensité.

Un autre exemple de surface qui possède une distribution régulière de marches est constituée par une répétition d'une marche descendante suivie d'une marche ascendante. Elle est représenté sur la *figure I-3-12*. Par simplicité, on choisit des marches monoatomiques. Les terrasses et les creux sont de même taille. Ils contiennent *N* atomes dans la direction de $\vec{a}_1$.

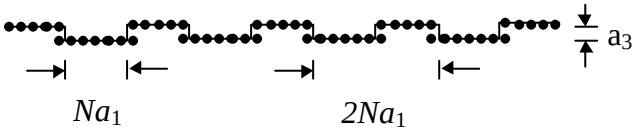



***Figure I-3-12 : Suite alternée de marches ascendantes et descendantes.***
*Le nombre N d'atomes dans la direction de $\vec{a}_1$ est fixé ici à 5.*

Une fois encore, cette surface peut être décrite comme la convolution d'une unité «terrasse + creux » par le réseau formé par la position des centres de chaque unité. De plus l'unité « terrasse + creux » est la convolution d'une terrasse par une paire de points qui représentent les centres respectifs de la terrasse et du creux (cf. *figure I-3-13*).

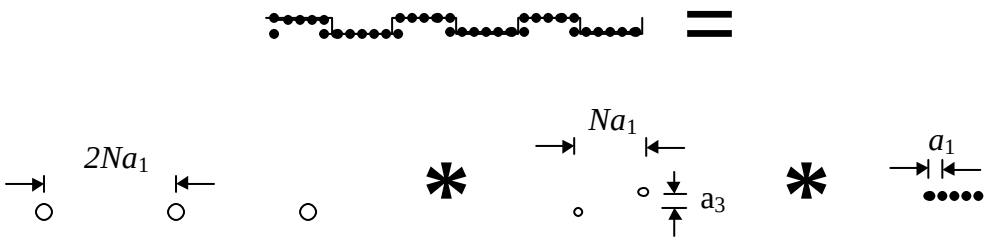



***Figure I-3-13 : Décomposition d'une suite alternée de marches ascendantes et descendantes.***

Par conséquent, le réseau réciproque de la surface est le produit de celui d'une terrasse avec celui de la paire de points et celui du réseau des centres des unités «terrasse + creux ».
Ce dernier est un ensemble de droites perpendiculaires à la surface, espacées de $2\pi/2Na_1$. Il est représenté sur la *figure I-3-14*. L'entier *h*' dénote l'ordre de diffraction associé à chaque droite. Chaque pic principal de la fonction d'interférence de la terrasse recouvre trois droites

du réseau précédent (cf. *figure I-3-14*). Ses maxima secondaires et ses zéros coïncident avec les autres droites. En multipliant le réseau des centres des unités « terrasse + creux » par celui d'une terrasse, certaines droites qui le composent sont éliminées (celles de rang pair, à l'exception de celles qui sont superposées aux maxima principaux de la fonction d'interférence). Les autres sont pondérées suivant la distance qui les sépare des maxima de la fonction d'interférence de la terrasse.

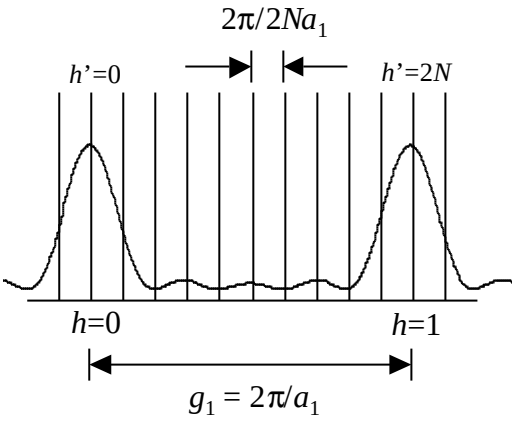



***Figure I-3-14 : Réseau réciproque des centres des unités « terrasse + creux » superposé à la fonction d'interférence d'une terrasse.***

La paire de points qui représente les centres respectifs de la terrasse et du creux est connectée par le vecteur $N\vec{a}_1 + \vec{a}_3$. La fonction d'interférence se calcule aisément comme :

$$L(\vec{K}) = \left|G(\vec{K})\right|^2 = \left|\sum_{paire} \exp(i\vec{K}.\vec{r})\right|^2$$
$$= \left|1 + \exp(i\vec{K}.[N\vec{a}_1 + \vec{a}_3)\right|^2 = 2(1 + \cos(\vec{K}.[N\vec{a}_1 + \vec{a}_3])) \qquad \text{(I.3.38)}$$

Il suffit de considérer les cas où les vecteurs de diffusion $\vec{K}$ sont des vecteurs réciproques du réseau des centres des unités « terrasse + creux », c'est-à-dire de composante $K_1 = 2ph'/2Na_1$ suivant $\vec{g}_1$ et $K_3$ (quelconque) suivant $\vec{g}_3$. La fonction d'interférence prend alors la forme suivante :

$$L(\vec{K}) = 2[1 + (-1)^{h'} \cos(K_3 \cdot a_3)] \qquad \text{(I.3.39)}$$

Cette fonction module, à la période $2\pi/a_3$, chaque droite du réseau réciproque des centres des unités « terrasse + creux ». La modulation des droites d'ordre *h*' pair est décalée par rapport à celle des droites d'ordre *h*' impair.

Le réseau réciproque de la surface s'obtient alors à partir de la multiplication des deux réseaux représentés sur la *figure I-3-13*, tout en tenant compte de la modulation imposée par la fonction d'interférence donnée par l'équation I.3.39. Le résultat est représenté sur la *figure I-3-15*. Il consiste d'une part en une série de tiges principales (en traits gras), qui décrit la périodicité à l'échelle atomique, et d'une série de tiges secondaires (en traits fins), qui résulte de la topographie particulière de la surface. Les deux séries sont modulées dans la direction perpendiculaire à la surface ($\vec{a}_3$), avec la même période mais en opposition de phase l'une avec l'autre.

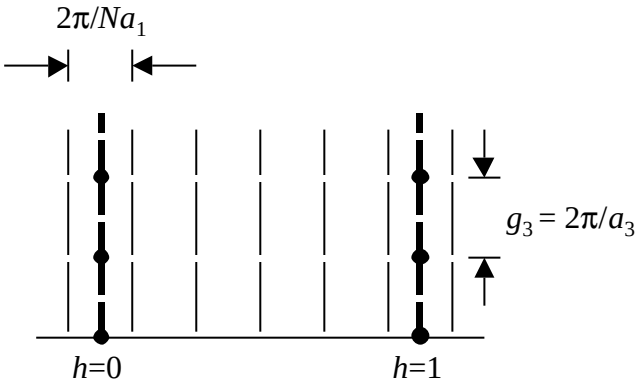



***Figure I-3-15 : Réseau réciproque d'une distribution régulières de marches alternées. Les points appartiennent au réseau tridimensionnel du cristal.***

Jusqu'ici nous n'avons traité que des exemples de distributions régulières de marches. Le réseau réciproque d'une distribution aléatoire de marches monoatomiques se déduit aisément de celui des marches régulièrement alternées. Le réseau de droites disparaît et la fonction d'interférence de la marche, dont la taille n'est alors plus définie, ne possède plus de maxima secondaires.

Le réseau réciproque qui en résulte est constitué d'un ensemble de tiges épaisses, espacées de $2\pi/a_1$ et modulées avec une période $2\pi/a_3$ (cf. *figure I-3-16*). Pour des conditions « en phase », toutes les terrasses interfèrent en phase et le désordre topologique n'est pas mis en évidence. Les taches de diffraction sont fines. Pour des conditions d'« antiphase », les terrasses interfèrent de manière destructive.

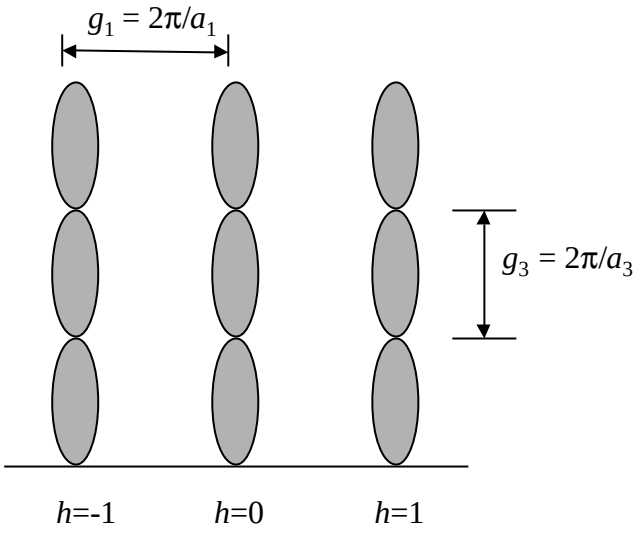



***Figure I-3-16 : Réseau réciproque d'une distribution aléatoire de marches***

### *Conclusion*

Dans ce chapitre d'introduction, nous avons présenté quelques exemples de surfaces nanostructurées, dans lesquelles le phénomène d'auto-organisation est à l'œuvre pour produire naturellement une grande variété de formes et de structures, dans des systèmes aussi divers que les surfaces métalliques, de semi-conducteurs ou d'oxydes isolants. Nous avons ensuite rappelé très brièvement les diverses méthodes d'analyse disponibles actuellement pour étudier ces structures. Elles sont essentiellement de deux types : les méthodes de microscopie, notamment à champ proche, et les méthodes de diffraction. Alors que les premières permettent de visualiser l'environnement local à l'échelle atomique, les secondes permettent de visualiser les corrélations entre des positions atomiques à plus grande distance. Parmi elles, nous avons mis l'accent sur la diffraction d'électrons lents, la méthode que nous avons choisie. Nous allons dans le chapitre suivant préciser les caractéristiques de notre appareillage instrumental, de façon à pouvoir introduire le principe de notre nouvelle méthode en mode oscillant. Nous verrons ensuite au chapitre III qu'elle ouvre des perspectives dans le domaine de l'étude des structures de surface de taille nanoscopique.

## Références bibliographiques du chapitre I


[1] Surface Science : The First Thirty Years, Surf. Sci. **299/300** (1994)

[2] K. Heinz, Prog. Surf. Sci. **27** (1988) 239

[3] X.-G Zhang, M.A. Van Hove, G.A. Somorjai, P.J. Rous, D. Tobin, A. Gonis, J.M. MacLaren, K. Heinz, M. Michl, H. Lindner, K. Müller, M. Ehsasi et J.H. Block, Phys. Rev. Lett. **67** (1991) 1298

[4] M.K. Debe et D.A. King, Phys. Rev. Lett. **39** (1977) 708

[5] J.T. Grant, Surf. Sci. **18** (1969) 228

[6] M.A. Van Hove, R.J. Koestner, P.C. Stair, J.P. Bibérian, L.L. Kesmodel, I. Bartos et G.A. Somorjai, Surf. Sci. **103** (1981) 189

[7] W. Moritz et D. Wolf, Surf. Sci. **88** (1979) L29

[8] C.-M. Chan, M.A. Van Hove, W.H. Weinberg et E.D. Williams, Solid State Commun. **30** (1979) 47

[9] D.L. Adams, H.B. Nielson, M.A. Van Hove et A. Ignatiev, Surf. Sci. **104** (1981) 47

[10] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber et E. Weibel, Phys. Rev. Lett. **50** (1983) 120

[11] K. Takanayagi, Y. Tanishiro, M. Takahashi et S. Takahashi, Surf. Sci. **164** (1985) 367

[12] A.P. Baddorf, I.-W. Lyo, E.W. Plummer et H.L. Davis, J. Vac. Technol. **A5** (1987) 782

[13] G.A. Somorjai et M.A. Van Hove, Prog. Surf. Sci. **30** (1989) 201

[14] D.J. Coulman, J. Wintterlin, R.J. Behm et G. Ertl, Phys. Rev. Lett. **64** (1990) 1761

[15] P. Zeppenfeld, M. Krzyzowski, C. Romainczyk, G. Comsa et M.G. Lagally, Phys. Rev. Lett. **72** (1994) 2737

[16] K. Kern, H. Niehus, A. Schatz, P. Zeppenfeld, J. Goerge et G. Comsa, Phys. Rev. Lett. **67** (1991) 855

[17] S. Narasimhan et D. Vanderbilt, Phys. Rev. Lett. **69** (1992) 1564

[18] J.-L., D.Y. Petrovykh, J. Viernow, F.K. Men, D.J. Seo et F.J. Himpsel, J. Appl. Phys. **84** (1998) 256

[19] J. Hu, X.-D. Xiao et M. Salmeron, Appl. Phys. Lett. **67** (1995) 476

[20] P. Molinàs-Mata, A. J. Mayne et G. Dujardin, Phys. Rev. Lett. **80** (1998) 3101

[21] H. Lüth, *Surfaces and Interfaces of Solid Materials* (Springer, Berlin, 1995) p. 78

[22] M.-C. Desjonquères et D. Spanjaard, *Concepts in Surface Physics* (Springer, Berlin, 1996) p. 78

[23] L. de Broglie, Phil. Mag. **47** (1924) 446

[24] C. J. Davisson et L. H. Germer, Phys. Rev. **30** (1927) 705

[25] A. Zangwill, *Physics at surfaces* (Cambridge University Press, Cambridge, 1992) p21

[26] A. Messiah, *Mécanique Quantique* (Dunod, Paris)

# Chapitre II

# LA DIFFRACTION D'ÉLECTRONS LENTS EN MODE OSCILLANT

# Chapitre II
# LA DIFFRACTION D'ÉLECTRONS LENTS EN MODE OSCILLANT

Le dispositif de la diffraction d'électrons lents en mode oscillant que nous avons développé se greffe sur un diffractomètre classique [1]. Ce dernier n'est pas un appareil haut de gamme et l'utilisation en mode oscillant a pour but de se doter d'un nouvel outil destiné à l'étude structurale et thermodynamique de nanostructures à l'échelle atomique. En effet, les nanostructures ou les défauts de surface ne contribuent en général que faiblement au diagramme de diffraction. Leur détection nécessite donc un instrument à haute sensibilité. C'est dans ce contexte que nous avons mis au point une nouvelle méthode de diffraction d'électrons lents : le mode oscillant.

Avant d'aborder le mode oscillant proprement dit, il est important de maîtriser le fonctionnement du diffractomètre classique. Nous allons donc passer tous ses éléments en revue, et préciser dans quelles limites il peut nous fournir des informations structurales sur une surface cristalline. Ensuite nous exposerons le mode oscillant en détail et nous discuterons les vertus qu'il confère au diffractomètre.

## II-1- Le diffractomètre à électrons lents

### II-1-a- Principe

Nous avons développé notre dispositif expérimental de diffraction d'électrons lents à partir d'un diffractomètre standard. Celui-ci se compose d'une part d'un canon, qui envoie un faisceau monocinétique sur l'échantillon à étudier, et d'autre part d'un système optique, permettant de visualiser directement le diagramme de diffraction (*figure II-1-1*).

Le canon, de type thermoémissif, assure une taille de spot inférieure à 500 µm pour un courant de 1µA et une énergie de 100eV. Le système optique consiste en un écran phosphorescent associé à un ensemble de grilles polarisées. Celles-ci permettent d'éliminer la composante inélastique des électrons rétrodiffusés. L'écran phosphorescent est porté à un

potentiel de 5 keV. Ainsi, la vitesse de chaque électron est suffisante à l'impact sur l'écran pour entraîner l'émission de plusieurs dizaines de photons [2].

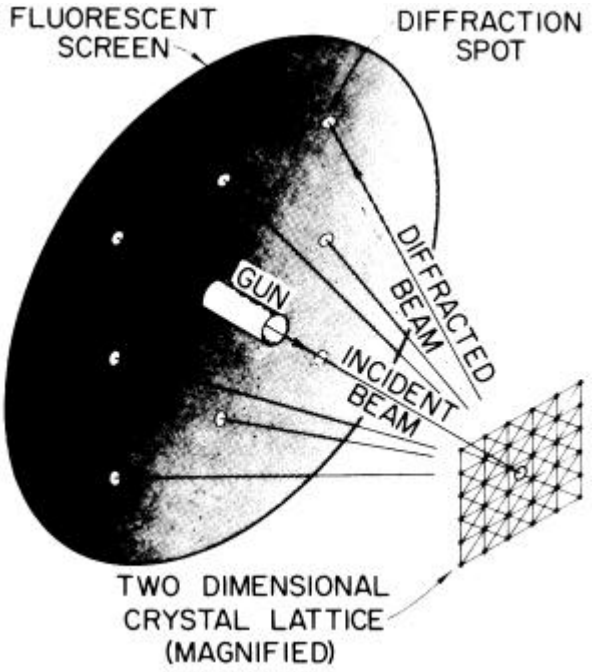



***Figure II-1-1 : Schéma du diffractomètre à électrons lents***

## II-1-b- Le canon électronique à thermoémission

Le canon à électrons est formé d'un ensemble d'électrodes possédant la symétrie de révolution autour de l'axe optique (*figure II-1-2*).

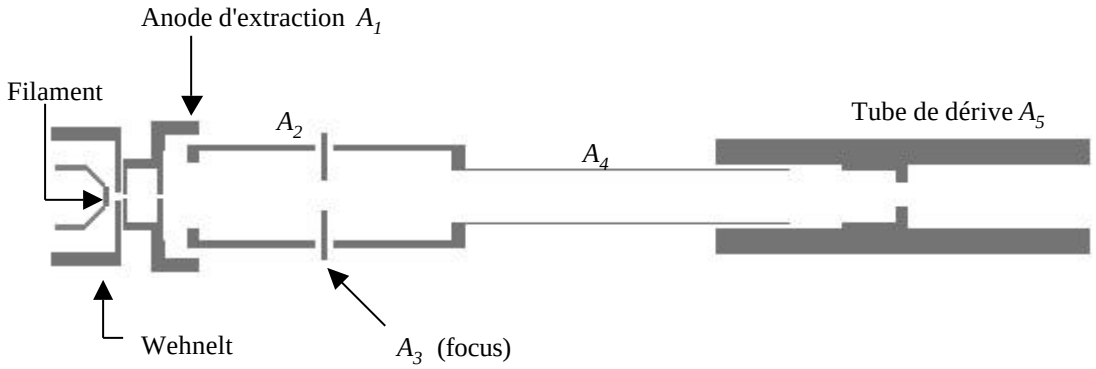



***Figure II-1-2 : Le canon à thermoémission***

Il peut être décomposé en quatre étages de fonctionnalités différentes :

- La cathode émissive : le filament.
- L'étage d'extraction.
- La lentille de focalisation.
- Le tube de dérive.

***Le filament***

Usuellement, on donne au filament une forme en épingle pour qu'il constitue une source quasi ponctuelle. En effet, la partie courbe étant la plus chaude, c'est elle qui émet le plus d'électrons. Le filament de notre canon est d'un autre type : c'est une cathode plate constituée d'un ruban de rhénium recouvert d'une couche d'oxyde de thorium. Le paragraphe suivant montre comment on obtient une source ponctuelle à partir de cette cathode. L'avantage de ce type de filament est qu'il fournit une plus grande brillance (intensité dans un angle solide donné).

La dernière électrode du canon est reliée à la masse, pour ne pas créer de champ dans la zone de diffraction. Par conséquent, l'énergie des électrons est fixée par le potentiel $V_{fil}$ négatif du filament :

$$E = |e\, V_{fil}| \qquad \text{(II.1.1)}$$

où $e$ est la charge de l'électron.

***L'étage d'extraction***

L'étage d'extraction, représenté sur la *figure II-1-3*, est composé de deux électrodes : le Wehnelt et l'anode d'extraction $A_1$. Le Wehnelt entoure le filament par rapport auquel il est polarisé négativement. Les électrons, émis dans toutes les directions, sont ainsi repoussés sur l'axe optique. Une ouverture circulaire, pratiquée dans le Wehnelt, permet aux électrons de s'échapper. L'anode $A_1$, portée à un potentiel de 1kV par rapport au filament, assure l'extraction des électrons à travers cette ouverture.

La surface d'émission sur le filament est un disque dont le rayon est fixé par la taille de l'ouverture et le potentiel du Wehnelt. Globalement, l'étage d'extraction forme une lentille très convergente suivie d'une lentille faiblement divergente et donne du relativement large disque d'émission une image quasi ponctuelle : le «cross over » (*figure II-1-3*). *A priori*, le choix du potentiel de $A_1$ est surprenant : les électrons, ayant un excédent d'énergie de 1kV en sortie de

l'étage d'extraction, vont devoir être fortement freinés avant de sortir du canon, ce qui n'est pas idéal pour obtenir un faisceau bien focalisé. Il se justifie par le fait qu'il augmente fortement la brillance de la source et élimine la charge d'espace qui se développe au voisinage du filament [3].

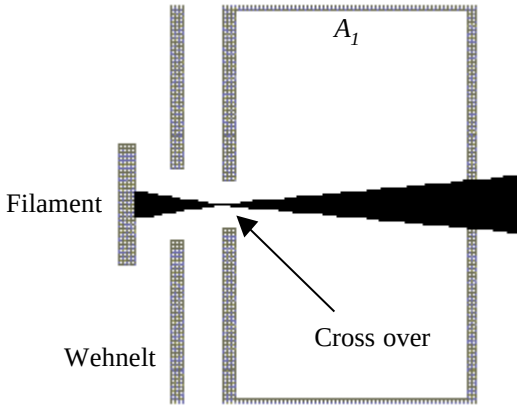



***Figure II-1-3 : L'étage d'extraction***

***La lentille de focalisation***

La lentille de focalisation est formée de trois électrodes ($A_2$, $A_3$, $A_4$) dont les deux extrêmes ($A_2$, $A_4$) sont portés au même potentiel. Pour cette raison, cette lentille porte le nom de lentille unipotentielle (« einzel lens ») [4]. Sa fonction est de focaliser le faisceau tout en contrôlant son intensité. L'électrode $A_3$, en forme de diaphragme, est polarisée négativement par rapport à $A_2$ et $A_4$. Plus la polarisation est grande, plus le faisceau diverge devant $A_3$ et plus la partie du faisceau près de l'axe optique, qui traverse l'ouverture de $A_3$, est faible. De ce fait, $A_3$ agit comme un diaphragme à ouverture effective réglable. Une fois l'intensité du faisceau choisie en contrôlant le potentiel de $A_3$, on assure la focalisation du faisceau en ajustant le potentiel commun aux électrodes $A_2$ et $A_4$.

***Le tube de dérive***

Le tube de dérive est l'électrode constituant le bout du canon. Il est portée au même potentiel que l'échantillon, c'est-à-dire à la masse, pour ne pas perturber la trajectoire des électrons diffractés par un champ électrique. Il contient le dernier diaphragme du canon, dont la fonction est de fixer la taille et l'angle de convergence maximum du faisceau sur la surface.

## II-1-c- Le système optique de détection

Dans la littérature, le canon à électrons est souvent présenté comme une boîte noire et seules les caractéristiques du faisceau qu'il délivre, telles que son intensité, sa section et sa divergence, sont précisées. Ceci s'explique par le fait que le moindre détail dans la forme et les dimensions de chaque électrode influe considérablement sur ses caractéristiques. Ainsi, sa conception était encore récemment particulièrement ardue et restait au stade empirique. Cependant, les nouveaux outils de simulation permettent maintenant d'aller au-delà des descriptions qualitatives, comme nous le verrons dans ce paragraphe.

En comparaison du canon électronique, l'optique du diffractomètre paraît constituer un objet fort simple : c'est un écran phosphorescent sur lequel on accélère les électrons. Préalablement, ces mêmes électrons ont dû franchir une barrière de potentiel qui a repoussée tous ceux qui n'étaient pas suffisamment énergétiques. Cependant, nous allons montrer par la suite que cette apparente simplicité n'est qu'une illusion. De plus, certaines limitations instrumentales du diffractomètre, auxquelles il est difficile de remédier, sont imputables au système optique.

***Nécessité d'un filtrage en énergie***

Lorsqu'on irradie la surface d'un solide par un faisceau d'électrons «primaires », il en résulte l'éjection d'électrons «secondaires » dont la distribution énergétique présente typiquement l'allure de la *figure II-1-4*.

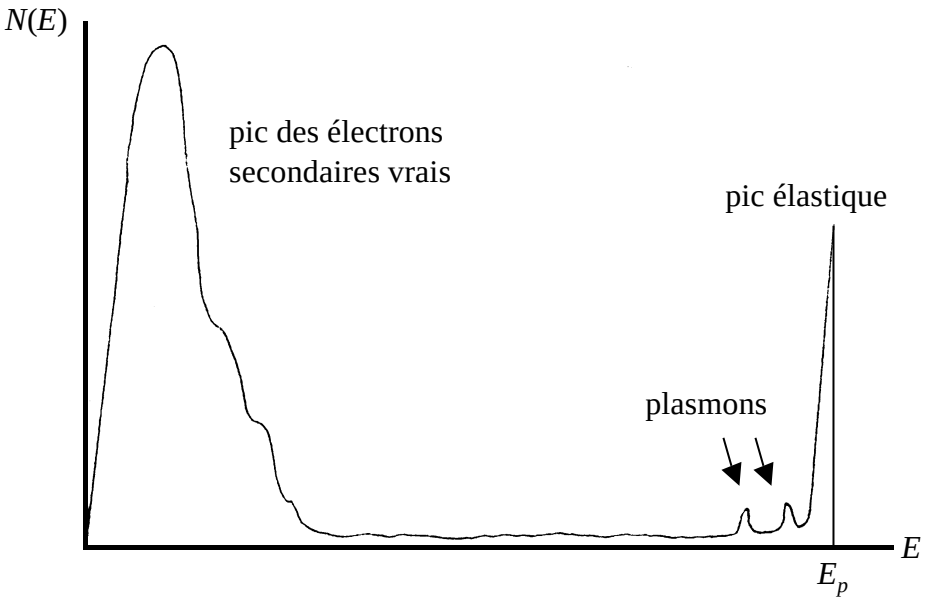



***Figure II-1-4 : Spectre des électrons secondaires***

On distingue en particulier :

- Dans les hautes énergies, un pic étroit et intense correspondant aux électrons diffusés de manière élastique. Il est centré sur l'énergie des électrons primaires : $E_p$.
- Au voisinage du pic élastique, à plus basse énergie, des pics peu intenses. Ils sont associés aux électrons qui ont subi des pertes discrètes dues à l'excitation de plasmons.
- Dans les basses énergies, un pic très large et très intense. C'est le pic des électrons « secondaires vrais », électrons issus de collisions en cascade.
- Entre le pic des électrons vrais et celui des électrons élastiques, on observe éventuellement des petits pics peu intenses, superposés au fond continu. Ce sont les pics Auger.

Parmi les électrons rétrodiffusés, beaucoup ont perdu de l'énergie de diverses manières : par exemple lors d'interaction avec des phonons, avec des plasmons, ou par des collisions en cascade… Les électrons élastiques, qui portent l'information structurale, ne représentent que quelques %. Il est donc nécessaire d'appliquer un filtre en énergie dont les caractéristiques sont les suivantes. D'une part, l'extraction de la composante élastique des électrons rétrodiffusés est obtenue à l'aide d'un filtre passe-haut. D'autre part, la conservation de la trajectoire des électrons est assurée en conférant une symétrie radiale au filtre.
On obtient un tel filtrage en appliquant un champ retardataire (et radial) entre deux grilles formant des calottes sphériques. Ces dernières sont concentriques et le centre de courbure est situé au point d'impact du faisceau électronique incident sur le cristal (cf. *figure II-1-5*). La grille $G_1$, la plus proche de l'échantillon, est connectée à la masse. La deuxième grille $G_2$ est portée au potentiel retardataire $V_{ret} < 0$ dont la valeur est fixée par l'énergie des électrons primaires $E_p$ :

$$|eV_{ret}| \approx E_p \text{ (eV)} \qquad \text{(II.1.2)}$$

où $e$ est la charge de l'électron. D'après la relation II.1.1, cela revient à dire que le potentiel de retard doit être réglé à la même valeur que le potentiel du filament.

$$V_{ret} \approx V_{fil} \qquad \text{(II.1.3)}$$

Les électrons rétrodiffusés sont freinés dès qu'ils ont traversé $G_1$. *A priori*, seuls les électrons élastiques passent à travers $G_2$ (avec une vitesse quasi nulle). En fait, un certain nombre

d'électrons inélastiques survivent au filtrage du fait de la pénétration à travers $G_2$ du champ intense créé par l'écran.

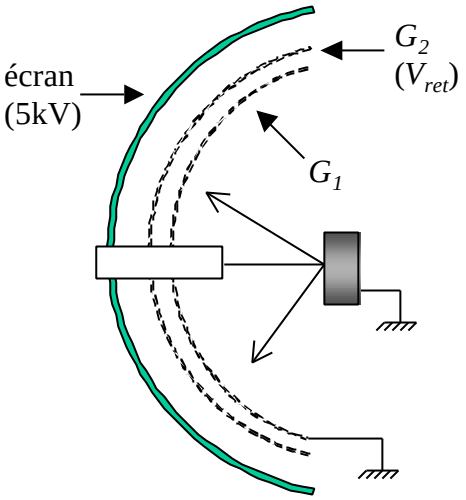



***figure II-1-5 : Système optique à deux grilles.***

***Système optique à trois grilles***

En pratique, les systèmes optiques des diffractomètres à électrons lents sont équipés de trois voire quatre grilles. Ceci donne la possibilité de les configurer sous la forme d'un analyseur à champ retardataire dans le cadre de la spectroscopie Auger. Nous reviendrons en détail sur ce point en fin de section.

Nous allons maintenant examiner le cas de l'optique à trois grilles de notre diffractomètre. Dans le système de filtrage défini précédemment, une troisième grille $G_3$ est insérée entre $G_2$ et l'écran (cf. *figure II-1-6*).

Dans la littérature, on rencontre deux configurations de polarisation des grilles. $G_3$ est soit mise à la masse (configuration 1), soit au potentiel de retard $V_{ret}$ (configuration 2). Dans chaque cas, son rôle est d'éliminer la pénétration du champ de l'écran à travers $G_2$. La barrière de potentiel imposée par $G_2$ est alors relativement uniforme et la relation II.1.3 est un bon critère de filtrage. Comparées au potentiel de 5 kV de l'écran, les deux valeurs citées du potentiel de $G_3$ sont voisines. On ne s'attend donc pas à obtenir des situations très différentes selon la configuration choisie.

Bien sûr, on peut imaginer une troisième configuration de polarisation des grilles. $G_1$ doit toujours être connectée à la masse pour ne pas baigner l'échantillon dans un champ électrostatique. Cependant, on peut également connecter $G_2$ à la masse. Le filtrage est alors assuré par $G_3$, portée à $V_{ret}$. Pratiquement, $G_1$ peut être ignorée et on retrouve le cas d'une

optique à deux grilles. Cette configuration (configuration 3) se distingue des deux précédentes par le fait que le potentiel retardataire $V_{ret}$ doit être supérieur en valeur absolue au potentiel du filament $V_{fil}$ si l'on veut réaliser un filtrage efficace.

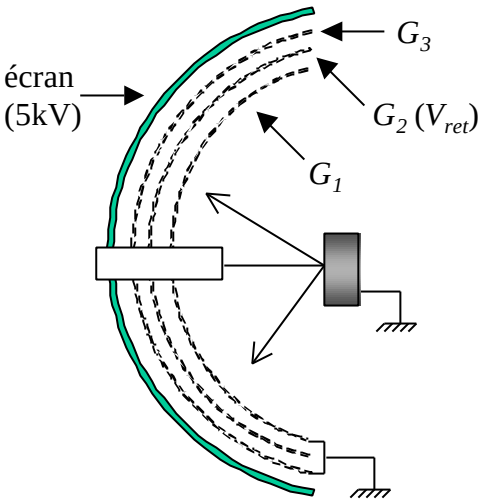



***Figure II-1-6 : Optique à trois grilles.***

***Filtrage et focalisation***

Cependant, on ne peut restreindre l'analyse du fonctionnement des grilles en termes de barrières de potentiels. L'inhomogénéité du champ au voisinage des grilles se traduit par une hernie des équipotentielles au niveau de chaque maille (*figure II-1-7*). De ce fait, une lentille électrostatique est associée à chaque maille.

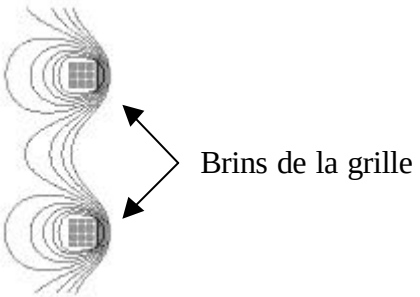



***Figure II-1-7 : Hernie des équipotentielles au voisinage de la maille d'une grille.***
*Une lentille électrostatique est associée à cette région inhomogène du potentiel.*

Dans ce contexte, Lagally a étudié ces effets d'optique électronique en modélisant les grilles dans la configuration 1 par un réseau de lentilles unipotentielles [5]. Il montre que les trajectoires des électrons diffractés sont fortement altérées si $e|V_{ret}|$ est supérieur à 80% de l'énergie élastique. Ceci s'explique aisément puisqu'un filtrage efficace implique que les

électrons élastiques arrivent avec une vitesse quasi nulle au voisinage de la grille de retard $G_2$. Cependant, c'est dans ces conditions qu'ils sont le plus sensibles à l'inhomogénéité du potentiel. Le compromis est alors le suivant : laisser passer une certaine quantité d'électrons inélastiques pour que les trajectoires des électrons élastiques ne soient pas trop perturbées.
L'étude de Lagally montre que le choix du potentiel de retard $V_{ret}$ est régi par des considérations de filtrage mais aussi par des problèmes de focalisation électronique. Cependant, elle est incomplète car elle omet de prendre en compte le potentiel de l'écran. Celui-ci est pourtant de loin le plus important. Il a pour effet de former sur la grille voisine des lentilles de focales très courtes dont l'action ne peut être négligée.

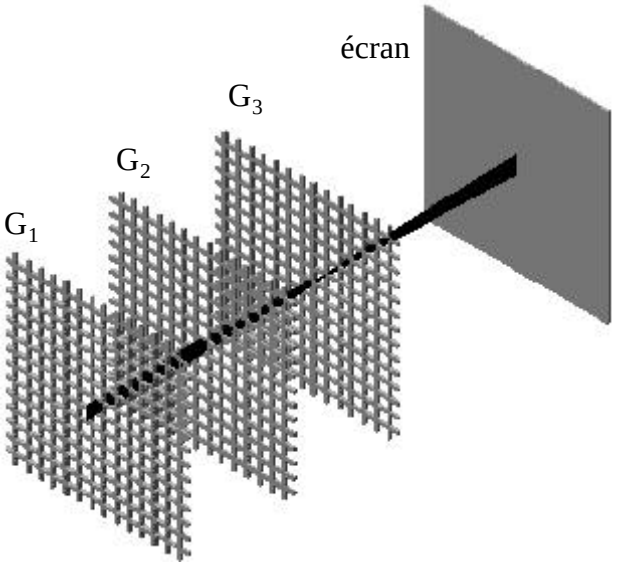



***Figure II-1-8 : Modélisation du système optique à trois grilles.***

***Simulations***

Les progrès énormes réalisés sur les performances des microprocesseurs permettent depuis peu d'utiliser des outils de simulation numérique pour la description de systèmes complexes. Il nous a ainsi été possible de modéliser des électrodes de formes complexes et de calculer par la méthode des différence finies le potentiel qu'elles créent en tout point de l'espace de simulation [6]. On calcule pas à pas les trajectoires électroniques dans le système optique modélisé. Nous avons étudié numériquement le comportement du système optique de notre diffractomètre en fonction de la manière dont les grilles sont polarisées. Pour des raisons de simplicité, nous avons considéré des grilles planes plutôt que sphériques. Cependant, cette approximation ne remet pas en cause nos conclusions qualitatives. La *figure II-1-8* représente graphiquement le système optique que nous avons modélisé.

Il s'agit de discrétiser l'espace de simulation et de déterminer la distribution du potentiel sur un maillage de cubes élémentaires. Les dimensions de l'optique, exprimées en millimètres, sont indiquées sur la figure II-1-9.

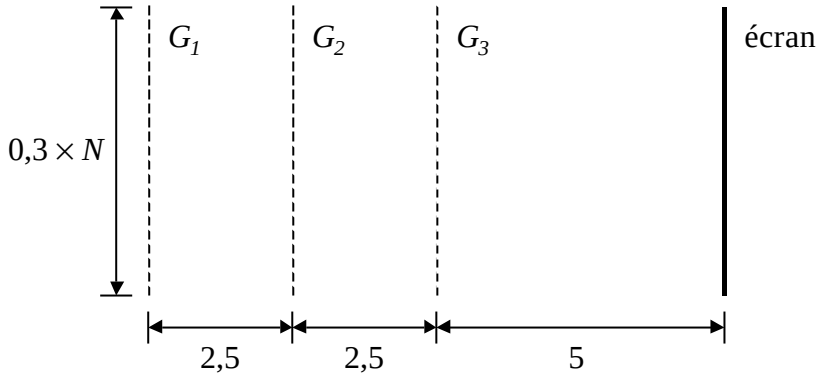



***Figure II-1-9 : Dimensions en millimètres de l'optique à trois grilles.***
*La lettre N désigne un nombre entier.*

Le côté d'une maille mesure 0,3 mm et l'épaisseur du brin est de 0,05 mm. Le côté d'une grille est un multiple du côté de la maille : 0,3**N*. L'entier *N* doit être suffisamment grand pour éviter les effets de bords. L'arrête *a* du cube élémentaire du maillage doit être un sous-multiple de l'épaisseur du brin, qui est la plus petite dimension du système : $a = 0{,}05/M$ . Il faut chercher à maximaliser l'entier *M* pour obtenir la meilleure précision possible dans les calculs. Dès lors, on peut calculer le nombre total de cubes élémentaires :

$$N_{cubes} = \frac{1}{4}\frac{Volume\,de\,l'espace\,de\,simulation}{Volume\,du\,cube\,élémentaire} = 1800\ N^2 M^3$$

Le facteur 1/4 prend en compte les deux plans de symétrie de l'optique. Le calcul numérique requiert 10 octets de mémoire vive (RAM) par cube. En tablant sur un espace mémoire inférieur à 32 Mo, voici les paires (*M*,*N*) possibles :

| *M* | **1** | **2** | **3** | **4** |
|---|---|---|---|---|
| *N* | **42** | **14** | **8** | **5** |

En priorité, les effets de bord doivent être minimisés pour éviter que les équipotentielles se courbent dans les régions inter-grilles. En conséquence, nous avons choisi les valeurs de la deuxième colonne (*M*=2, *N*=14).

Une caractéristique importante du système optique, outre ses propriétés de filtrage et de focalisation, est sa transparence. En l'absence de champ, elle est fixée par la géométrie de la grille :

$$Transparence = \frac{Surface\,du\,trou\,d'une\,maille}{Surface\,de\,la\,maille} = \frac{0{,}25^2}{0{,}3^2} \approx 69\%$$

Cette valeur constitue une limite supérieure. Une fois polarisées, les grilles ont tendance à disperser les électrons au voisinage des brins, ce qui diminue leur transparence.

***Trois configurations pour les grilles de filtrage***

Nous avons effectué des simulations de trajectoires de notre faisceau d'électrons lents pour trois configurations différentes des grilles de polarisation, que nous appellerons «1 », «2 » et « 3 », selon les valeurs des tensions appliquées aux trois grilles de notre système optique.

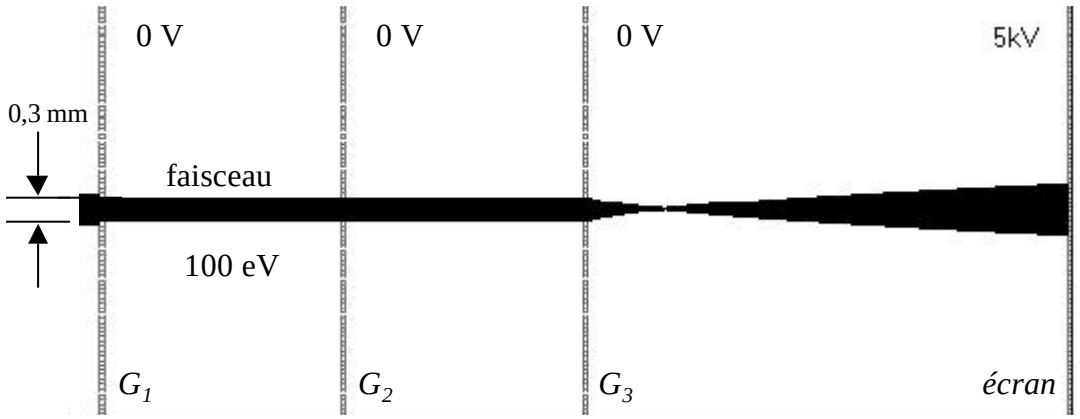



***Figure II-1-10 : Les trois grilles de l'optique sont connectées à la masse.***
*Un faisceau électronique traverse successivement une maille de chaque grille. Au voisinage de la grille $G_3$, le potentiel est très inhomogène : le faisceau traverse une lentille électrostatique de courte focale. Par conséquent, une tache d'un diamètre supérieur à la section du faisceau se forme sur l'écran phosphorescent.*

Avant de comparer les résultats obtenus pour chaque configuration, il est intéressant de commenter l'action du champ de l'écran dans le cas où toutes les grilles sont à la masse. Le potentiel est très inhomogène au voisinage de la grille $G_3$. De ce fait, celle-ci peut être perçue comme un réseau de lentilles électrostatiques. Chacune de ces lentilles est associée à une maille de $G_3$. Leur distance focale $f_3$ dépend de la géométrie du système formé par les grilles et l'écran et des potentiels appliqués. Quoi qu'il en soit, elle est courte car la différence des

potentiels est grande. Sur la *figure II-1-10,* la lentille donne une image sur l'écran d'un faisceau monocinétique (100eV) et parallèle, incident sur la maille.

On voit que la distance focale $f_3$ est bien plus petite que la distante $G_3$-écran. Ceci ne changera pas de manière fondamentale avec l'application des potentiels sur chaque grille car ils sont tous petits comparés aux 5keV de l'écran phosphorescent ($|V_{ret}|$ <<5keV). Par conséquent, il n'est pas question d'obtenir une image ponctuelle du faisceau parallèle sur l'écran. D'ailleurs, cela n'est pas nécessaire car il suffit d'obtenir une image dont la surface est égale à celle de la maille.

Comme prévu, notre simulation donne des résultats similaires pour les configurations 1 et 2. Le réglage optique est réalisé en ajustant la distance focale des lentilles associées à $G_2$ à la distance inter-grilles. La *figure II-1-11* montre la focalisation du faisceau pour la configuration 1. La lentille associée à la maille de $G_2$ donne une image quasi ponctuelle du faisceau sur $G_3$. Ainsi, les électrons passent au centre de la lentille de très courte focale, associée à la maille de $G_3$ et subissent ainsi une déviation minimale. La transparence de l'optique est limitée par la grille $G_2$ à environ 40% pour les deux configurations. La latitude de mise au point est grande pour la configuration 1 : la transparence reste constante et l'image du faisceau sur l'écran est plus petite que la maille des grilles pour un potentiel de retard compris entre –50 et –90V. Pour la configuration 2, cette latitude est plus restreinte : $V_{ret}$ est compris entre –75 et –85V. Cette différence s'explique par la faible vitesse avec laquelle les électrons atteignent la grille $G_3$ dans la configuration 2. Les électrons sont alors plus sensibles aux fortes inhomogénéité du potentiel et sont donc plus difficiles à focaliser.

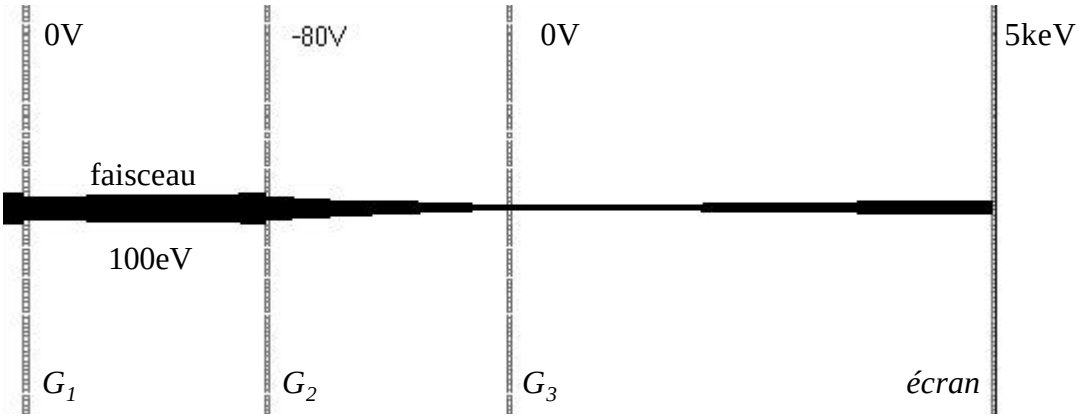



***Figure II-1-11 : Focalisation du faisceau dans le cas de la configuration numéro 1 de polarisation des grilles.***

Les valeurs de $V_{ret}$ pour lequel le faisceau est focalisé sont toutes supérieures d'au moins 10V à celle du potentiel du filament $V_{fil}$ = - 100V, lequel définit l'énergie des électrons élastiques. Par conséquent, on ne peut pas allier un bon réglage optique à un bon filtrage en énergie dans ces configurations. Un réglage de $V_{ret}$ à une valeur proche de $V_{fil}$ est catastrophique. Dans ce cas, les électrons atteignent la grille $G_2$ avec une vitesse quasi nulle. Dans ces conditions, ils sont sensibles au plus haut degré à l'inhomogénéité du potentiel et sont très fortement dispersés (*figure II-1-12*).

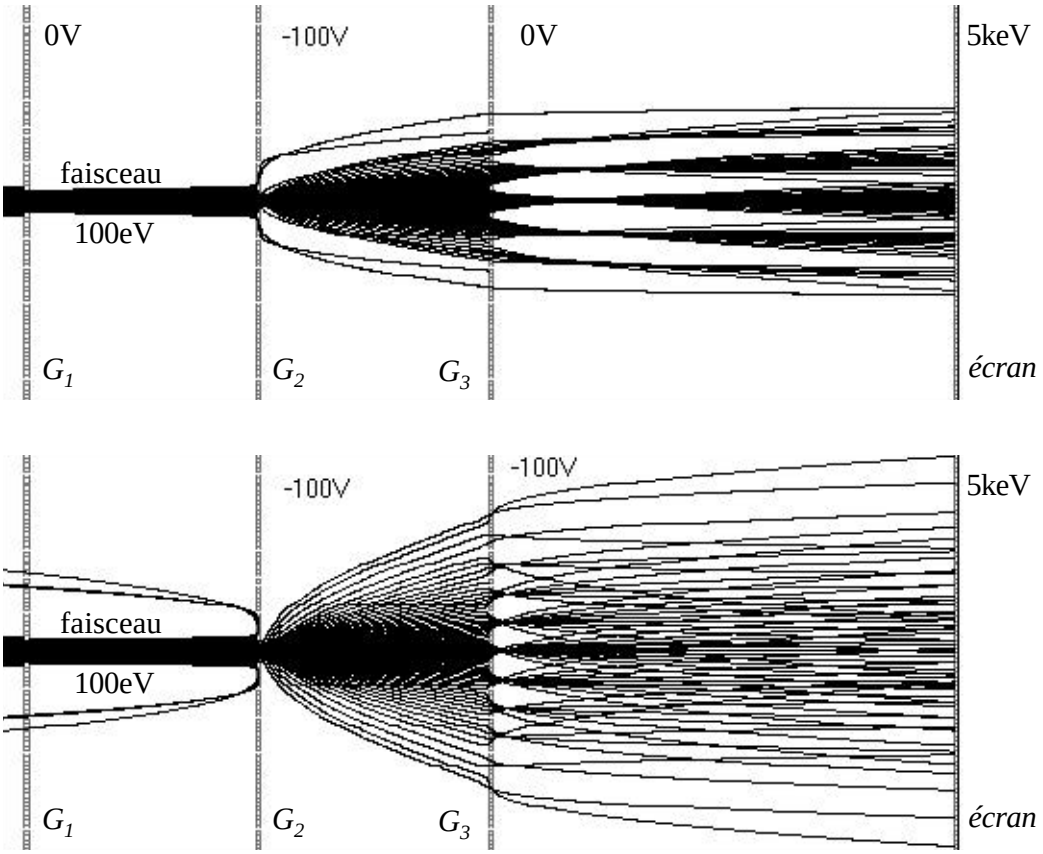



***Figure II-1-12 : Réglage du potentiel de retard $V_{ret}$ à la même valeur que le potentiel du filament $V_{fil}$ pour la configuration 1 (partie haute) et la configuration 2 (partie basse) .***

Dans le cas de la configuration 3, la philosophie est différente. Ce n'est plus la grille $G_2$ qui assure le filtrage mais la grille $G_3$ qui est voisine de l'écran phosphorescent. Puisque le fort potentiel de ce dernier aspire les électrons à travers $G_3$, le potentiel retardataire $V_{ret}$ doit être supérieur en valeur absolue au potentiel du filament $V_{fil}$ si l'on veut réaliser un filtrage efficace. Pour assurer un bon réglage optique, il faut choisir un potentiel légèrement inférieur à celui pour lequel tous les électrons élastiques sont repoussés (miroir électrostatique). De

cette manière, on ne garde que les électrons qui traversent la maille en son centre. Les électrons qui s'approchent trop des brins de la grille subissent les effets d'un potentiel très inhomogène. Leur trajectoire en est très largement perturbée. On ne peut pas obtenir une bonne focalisation dans ces conditions. Un bon réglage implique leur élimination. La latitude de mise au point est très restreinte. Une fois la focalisation réalisée, une variation de l'ordre du volt du potentiel de retard $V_{ret}$ entraîne soit une forte diminution de la transparence, soit un fort grossissement de l'image du faisceau sur l'écran, selon le signe de la variation. La *figure II-1-13* montre la focalisation du faisceau obtenue pour $V_{ret}$ = -113V.

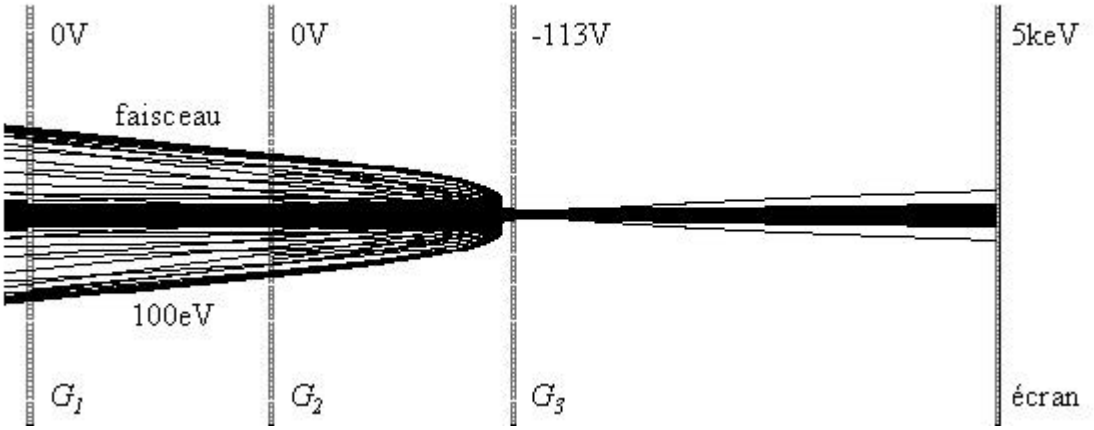



***Figure II-1-13 : Focalisation du faisceau dans le cas de la configuration 3 de polarisation de grilles.***

L'avantage de cette configuration est que l'on obtient en même temps un bon réglage optique et un bon filtrage en énergie. Par contre, le système est deux fois moins transparent (20%) dans cette configuration que dans les deux premières (40%). Encore une fois, un réglage de $V_{ret}$ à une valeur proche de $V_{fil}$ est particulièrement mauvais comme l'indique la *figure II-1-14.*

Deux arguments supplémentaires militent pour le choix de la configuration 3. D'une part, chaque électron traverse trois lentilles électrostatiques avant d'atteindre l'écran dans les configurations 1 et 2. Par conséquent, les vertus de l'optique sont fortement dégradées si les grilles sont mal alignées. Dans la configuration 3, les électrons n'ont qu'une lentille à traverser. L'optique souffre donc beaucoup moins d'un défaut d'alignement des grilles. D'autre part, l'émission secondaire au niveau de la grille $G_2$ est problématique dans les configurations 1 et 2. En effet, si les électrons secondaires sont émis vers la grille $G_3$ et non pas vers la grille $G_1$, ils ont une forte probabilité d'arriver jusqu'à l'écran. Dans la configuration 3, en revanche, l'émission secondaire joue un rôle mineur au niveau de la grille

$G_2$. En effet les électrons sont repoussés par le potentiel de la grille $G_3$. Il est à noter que, quelle que soit la configuration, l'émission secondaire au niveau de la grille $G_3$ est inexistante si le réglage de $V_{ret}$ est correct, car les électrons élastiques passent alors au centre des mailles. En outre, l'émission secondaire générée au niveau de la grille $G_1$ est quant à elle repoussée par le potentiel de la grille $G_2$.

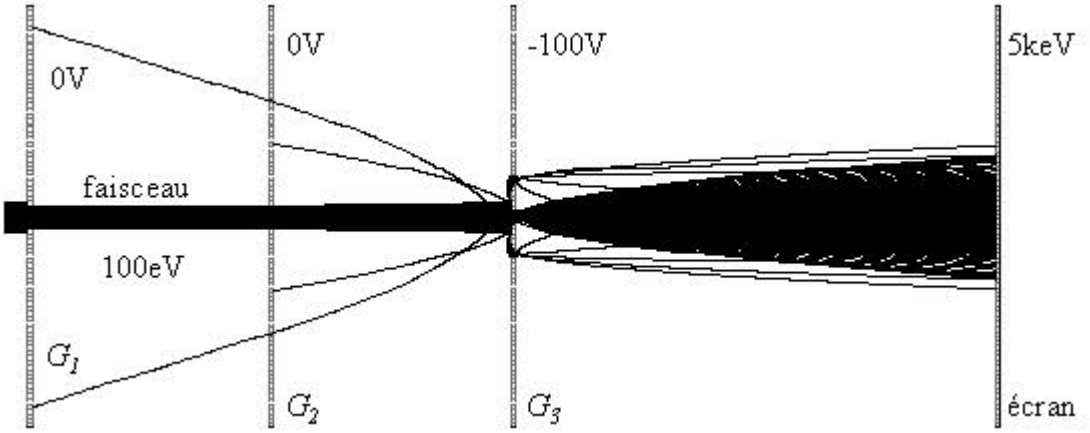



***Figure II-1-14 : Réglage du potentiel de retard $V_{ret}$ à la même valeur que le potentiel du filament $V_{fil}$ pour la configuration 3 .***

La *figure II-1-15* présente une série de trois gros plans d'une tache de diffraction filmée avec une caméra vidéo équipée d'un téléobjectif. L'optique est placée dans la configuration 3. Chaque image est associée à une valeur distincte du potentiel de retard $V_{ret}$. Celle située en haut à gauche représente le cas où $V_{ret} = V_{fil}$. On n'observe sur la tache aucune structure que l'on pourrait attribuer à la présence des grilles.

Sur l'image située en haut à droite, le potentiel de retard $V_{ret}$ est supérieur au potentiel du filament $V_{fil}$ en valeur absolue. L'apparition de granulosité sur la tache montre que le réglage optique est meilleur que dans le cas précédent. L'image située en bas de la *figure II-1-15* correspond à une valeur encore plus grande de $|V_{ret}|$. On distingue très nettement un réseau de petites taches. Chacune d'elles peut être associée à une maille de la grille $G_3$. Le réglage optique est quasiment optimisé. En fait, la valeur de $|V_{ret}|$ est un peu trop grande car les petites taches ne se recouvrent pas et sont donc plus petites que les mailles. Le réglage est trop sélectif et la transparence de l'optique pourrait être rehaussée. Idéalement, les petites taches élémentaires qui composent la tache de diffraction sont en contact les unes avec les autres.

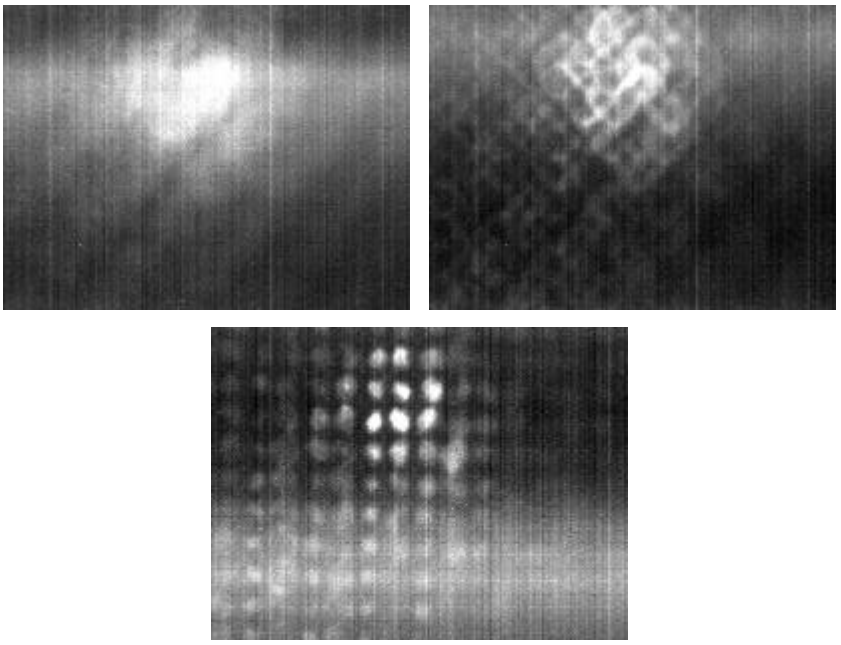


***Figure II-1-15 : Zoom d'une tache de diffraction pour trois valeurs différentes du potentiel de retard $V_{ret}$.***
*Les tensions de polarisation sont de gauche à droite et de haut en bas : -100, -114 et -116V, pour une énergie incidente de 100 eV.*

## II-1-d- Pouvoir de résolution

En théorie, la largeur du profil d'une tache de diffraction est la réciproque de la taille des domaines ordonnés à la surface. Cependant, le diffractomètre introduit toujours une certaine largeur dans le profil. Par conséquent, même si la surface est idéale, c'est-à-dire atomiquement lisse et parfaitement ordonnée, la largeur du profil des taches est finie. Le pouvoir de résolution du diffractomètre, autrement dit son aptitude à mesurer des petites distances sur le diagramme de diffraction, est donc limitée. La largeur introduite dans les profils des taches est associée dans l'espace réel à la taille maximale de la surface sur laquelle le diffractomètre peut caractériser l'ordre.

***Le canon à électrons : une source incohérente***

En supposant que le faisceau électronique primaire du diffractomètre soit correctement décrit par une onde plane, des corrélations peuvent être détectées entre des points aussi éloignés que l'on veut sur la surface. Cependant, le faisceau électronique fourni par le canon d'un diffractomètre commercial a un diamètre de l'ordre du millimètre. Sa dispersion en énergie $\Delta E$ est de l'ordre de 0,1 eV et sa dispersion angulaire $\Delta q$ est typiquement de 0,1°. Le faisceau

est donc composé d'une population d'électrons dont la distribution en vecteurs d'onde présente un certain étalement. De ce fait, il ne constitue pas une sonde idéale, modélisée par une onde plane dont l'énergie et la direction seraient parfaitement définies. La question se pose alors de savoir sur quelle distance le diffractomètre peut détecter des corrélations à la surface de l'échantillon. Autrement dit : quelle est la taille de la surface d'où provient l'information structurale ?

Dans ce contexte est apparu le concept de *longueur de cohérence* dont plusieurs définitions ont été proposées. Pendry, par exemple, l'introduit de la manière suivante [7] : la longueur de cohérence est la distance maximale séparant deux points de la surface « éclairés » par la même onde plane $Ae^{i\vec{k}.\vec{r}}$. Si les deux points sont éloignés l'un de l'autre d'une distance supérieure à cette longueur caractéristique, ils sont éclairés par des ondes sans corrélation de phase entre elles. La forme de la longueur de cohérence déterminée par Pendry ne dépend que des caractéristiques du faisceau émis par le canon à électron, à savoir son énergie $E$, sa dispersion énergétique $\Delta E$ et sa dispersion angulaire $\Delta q$.

Cependant il est incorrect de définir une longueur de cohérence associée à un tel faisceau, car le canon constitue en fait une source incohérente [8] ! Les électrons, émis par le filament à des instants aléatoires, n'ont pas de relation de phase entre eux. Un électron diffracté par la surface n'interfère qu'avec lui-même ! Ce point soulève d'autres questions. Comment le diagramme de diffraction est-il formé sur l'écran du diffractomètre ? Un électron suffit-il pour obtenir tout le diagramme ? La réponse à cette dernière question est non. Si chaque électron contient en puissance toute la figure de diffraction, il vient néanmoins frapper l'écran en un point bien précis. Il ne se sépare pas en morceaux. Le point d'impact est aléatoire et suit une loi de probabilité établie par le phénomène de diffraction. Chaque électron n' « allume » qu'un point de l'écran phosphorescent.

Il s'agit là de l'une des manifestations du fameux phénomène de « réduction du paquet d'onde » : avant une mesure, une particule peut se trouver sous la forme d'une superposition d'un grand nombre d'états quantiques, qui peuvent éventuellement correspondre à une répartition spatiale très étendue. Dans le cas d'un photon émis par une source ponctuelle, on peut même imaginer sa propagation jusqu'à la galaxie voisine. La théorie de la mesure en mécanique quantique stipule que l'on ne peut trouver la particule que dans un état propre seulement : la mesure a réduit le « paquet d'onde » – en fait, elle a projeté l'état sur un vecteur d'état autorisé – et a fourni la valeur propre de l'observable correspondante pour cet état. Dans le cas du photon précédent, la théorie prédit que le photon ne sera « localisé » que lors

de la «mesure » du photon, par exemple lorsqu'il rencontrera un détecteur sur son passage. Auparavant, son vecteur d'état «remplira » tout le volume (sphérique) d'espace qui sépare la source de la détection (dans notre exemple, cela peut représenter de nombreuses années-lumière cube !). Dans le cas de la diffraction des électrons lents, chaque « mesure » correspond donc à un impact sur l'écran phosphorescent. Ainsi, une multitude d'impacts sur l'écran phosphorescent est nécessaire à la formation du diagramme de diffraction. On peut même assister à la formation d'un diagramme point par point : l'expérience a été réalisée dans le cas de la diffraction à travers des fentes d'Young [9].

Il est à noter que la théorie quantique ne permet pas de prédire par quel endroit est « réellement » passé la particule entre sa diffraction sur la surface et son impact quelque part sur l'écran. Cela ne pose pas de problème lors de la simulation des trajectoires à travers les grilles, car l'échelle caractéristique de celles-ci est supérieure de plusieurs ordre de grandeurs à la longueur de cohérence quantique d'un électron dans le vide. On peut ainsi décrire la trajectoire de l'électron de manière semi-classique car les grilles ne causeront pas de diffraction supplémentaires entre le cristal et le système optique. Cependant, en toute rigueur, l'état quantique d'un électron diffracté «remplit » tout le volume de la demi sphère avant son impact avec l'écran phosphorescent !

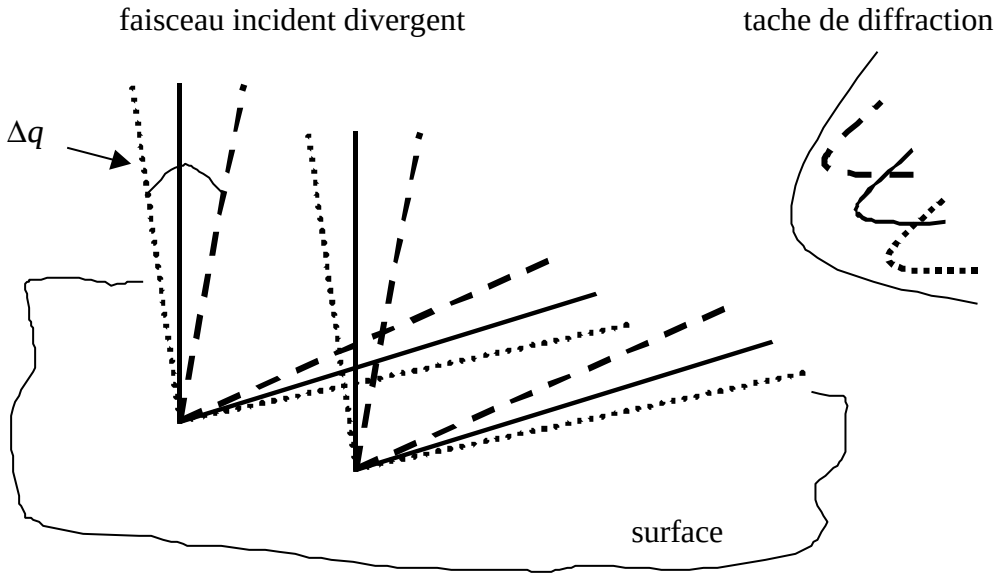



***Figure II-1-16 : Élargissement de la tache de diffraction causé par la divergence du faisceau.***

Revenons à présent à la question initiale : sur quelle distance le diffractomètre peut-il détecter des corrélations à la surface de l'échantillon ? Tous les électrons ne possèdent pas exactement

la même énergie ou le même angle d'incidence sur le cristal. Par conséquent, les images de diffraction qu'ils contiennent en puissance ne se superposent pas parfaitement (voir la *figure II-1-16*). Ce défaut de superposition introduit une largeur d'origine instrumentale dans le profil des taches de diffraction obtenues sur l'écran phosphorescent. À cette largeur est associée une distance sur la surface au-delà de laquelle il sera difficile de détecter des corrélations.

***La fonction de réponse du diffractomètre***

En 1970, Park et coll. utilisent la fonction de réponse pour déterminer sur quel intervalle un diffractomètre peut détecter les corrélations entre deux positions atomiques [10]. Pour un vecteur de diffusion $\vec{K}$ donné, l'intensité mesurée s'écrit sous la forme d'un produit de convolution :

$$I_{mes}(\vec{K}) = I(\vec{K}) * T(\vec{K}) \qquad \text{(II.1.6)}$$

où $I(\vec{K})$ est l'intensité qui serait mesurée par un instrument parfait et $T(\vec{K})$ est la fonction de réponse de l'instrument à un rayon qui serait diffracté par une surface idéale. Pour illustrer l'effet de la fonction de réponse, on considère la diffraction de Fraunhofer sur un réseau de points. Dans l'approximation cinématique,

$$TF\left\{I(\vec{K})\right\} = \Phi(\vec{r}) \qquad \text{(II.1.7)}$$

où $\Phi(\vec{r})$ est la fonction d'autocorrélation de la structure et *TF* symbolise la transformation de Fourier. C'est une mesure des paires de points du réseau connectés par le vecteur $\vec{r}$. Même si les données sont modifiées par l'instrument, on suppose que si $T(\vec{K})$ est parfaitement connue, on peut obtenir $I(\vec{K})$ et $\Phi(\vec{r})$ avec la précision voulue. Toutefois, $\Phi(\vec{r})$ est modulée par la fonction de transfert $t(\vec{r})$ :

$$TF\left\{I_{mes}(\vec{K})\right\} = t(\vec{r}) * \Phi(\vec{r}) \qquad \text{(II.1.8)}$$

où $t(\vec{r}) = FT\left\{T(\vec{K})\right\}$.

Par conséquent, aucune corrélation entre les points du réseau ne peut être détectée sur un intervalle où $t(\vec{r}) = 0$. La largeur de transfert $L_t$ est la largeur à mi-hauteur de $t(\vec{r})$. Elle définit l'intervalle sur lequel l'instrument peut détecter des interférences.

Considérons une surface idéale. Comme l'indique la *figure II-1-17*, on peut décomposer sa partie illuminée par le faisceau en régions « cohérentes » beaucoup plus petites et de diamètre de l'ordre de la largeur de transfert.

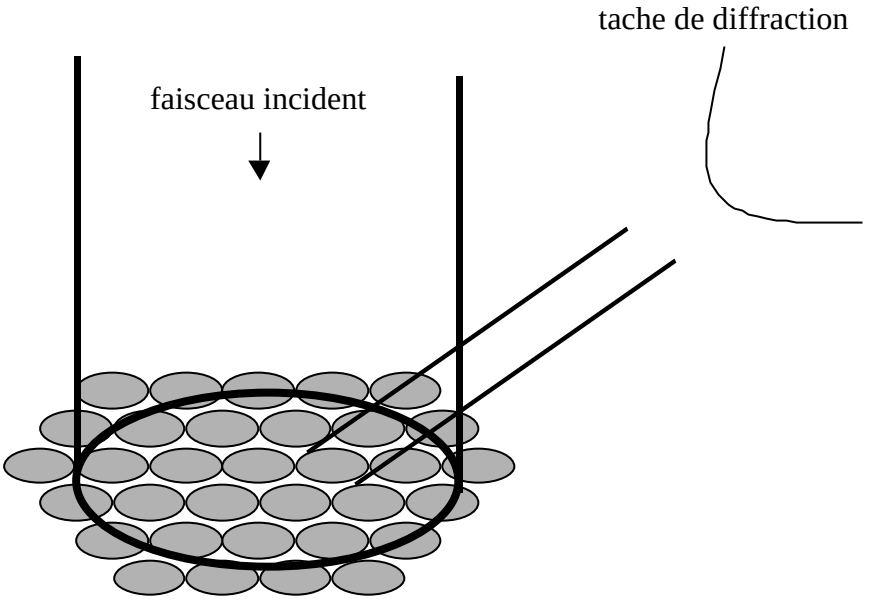



***Figure II-1-17 : Petites régions cohérentes comprises dans l'aire de la surface illuminée par le faisceau.***
*Les taches de diffraction produites par une de ces régions ont la largeur des taches produites par la surface illuminée.*

Bien que la surface soit idéale, le diffractomètre, du fait de son pouvoir de résolution limitée, n'est apte à détecter des corrélations que sur les régions « cohérentes » et voit la surface comme nous l'avons représentée sur la *figure II-1-16*. Le caractère non-idéal du faisceau étant pris en compte dans la largeur de transfert, les taches de diffraction produites par les régions « cohérentes » se superposent parfaitement. Les taches produites par une seule région présentent donc la même largeur que les taches produites par la surface illuminée [11].

Il est à noter que la largeur de transfert n'est pas la plus grande distance de la surface sur laquelle on peut détecter des corrélations de phase [12]. La fonction de réponse $T(\vec{K})$ et donc la fonction de transfert $t(\vec{r})$ ont typiquement une allure intermédiaire entre une gaussienne et une lorentzienne : $t(\vec{r})$ n'est pas une fonction rectangle ! Par conséquent, seul le niveau de

bruit de ces fonctions limite l'intervalle en $\vec{r}$ sur lequel $\Phi(\vec{r})$ peut être déterminée. Soient $L_{Imes}$, $L_T$ et $L_I$ les largeurs à mi-hauteur de l'intensité mesurée $I_{mes}(\vec{K})$, de la fonction de réponse $T(\vec{K})$ et de l'intensité mesurée par un instrument parfait $I(\vec{K})$ respectivement. Dans le cas de fonctions gaussiennes, les largeurs à mi-hauteur s'ajoutent de manière quadratique. Compte tenu de l'équation II.1.6,

$$L_{Imes} = \sqrt{L_I^2 + L_T^2} \qquad \text{(II.1.9)}$$

En pratique, il est difficile de déterminer des intensités $I(\vec{K})$ très piquées. Ceci implique que les largeurs $L_{Imes}$ et $L_T$ sont quasiment identiques. Supposons que $L_{Imes}$ soit 10±1 et $L_T$ soit 9±1 en unités arbitraires. On trouve que $L_I$ peut prendre n'importe quelle valeur comprise entre 0 ($L_{Imes}$ = $L_T$) et 7,55 ($L_{Imes}$ = 11 et $L_T$ = 8). De plus, $L_I$ vaut 4,36 si on ne tient pas compte des incertitudes ($L_{Imes}$ = 10 et $L_T$ = 9). On note qu'une petite incertitude dans des profils larges se traduit en une incertitude beaucoup plus grande dans des profils piqués. Pour des fonctions lorentziennes les largeurs à mi-hauteur s'additionnent. On obtient un profil de $I(\vec{K})$ plus piqué mais avec une incertitude plus grande.

***Détermination de la largeur de transfert***

Il existe deux approches pour déterminer la largeur de transfert d'un instrument donné : on peut la calculer à partir des paramètres connus de l'instrument ou bien on enregistre la réponse d'un signal de test connu.

Les facteurs qui limitent notablement la réponse de l'instrument sont la dispersion en énergie $\Delta E$ du faisceau incident, la taille $g$ de la source des électrons, le diamètre $d$ du détecteur et enfin le diamètre $D$ du faisceau incident. La fonction de réponse totale de l'instrument est la convolution des contributions apportées par chacun de ces facteurs :

$$T = T_{\Delta E} * T_g * T_d * T_D \qquad \text{(II.1.10)}$$

Si l'on fait l'hypothèse que chaque contribution a la forme d'une gaussienne, la largeur à mi-hauteur de $T$ est donnée par :

$$L_T = \sqrt{\sum_n L_{T_n}^2} \qquad \text{(II.1.11)}$$

Dans ce cas, la fonction de transfert est aussi une gaussienne et la largeur de transfert est donnée par $L_t = L_T^{-1}$.

De cette manière, Park et coll. calculent la largeur de transfert de leur instrument composé essentiellement d'un canon à électron et d'une cage de Faraday pour la détection [10]. Ils trouvent une valeur de $L_t$ qui varie de 2 à 12 nm pour différentes valeurs de l'énergie et de l'angle de rétrodiffusion. Aux basses énergies, $\Delta E$ est le principal facteur limitant la réponse de l'instrument. Cependant, pour des énergies supérieures à 50eV, l'effet de $\Delta E$ devient négligeable. Si l'on opère en incidence rasante et si l'angle de rétrodiffusion limite est inférieur à 60°, il semble que le facteur limitant soit le diamètre du faisceau incident.

En 1978, Wang et Lagally [12] étudient la fonction de réponse de leur diffractomètre (essentiellement un canon à électron et une cage de Faraday) suivant la méthode de Park et coll. [10]. La valeur calculée de la largeur de transfert diminue de 16 à 4 nm à mesure que l'énergie croît. Dans leur cas, la dispersion en énergie du faisceau entraîne un effet négligeable. Le diamètre de leur faisceau est assez petit pour que sa contribution ne soit pas importante, au moins pour une énergie supérieure à 50 eV. Restent deux facteurs : la taille de la source et le diamètre du détecteur. Le premier facteur domine aux grands angles $q$ de diffraction : il est indépendant de $q$ alors que la contribution du détecteur décroît en cos$q$. Donc pour tout rayon non spéculaire, la taille de la source est le facteur dominant aux basses énergies. On peut minimiser l'importance de ce facteur en travaillant en incidence rasante. Cependant, l'augmentation de la largeur de transfert qui en résulte n'est pas suffisante pour compenser l'augmentation de l'incertitude de la mesure à un angle loin de la normale.

On peut mesurer directement la largeur de transfert du diffractomètre si l'on dispose d'une surface suffisamment ordonnée, c'est-à-dire dont les domaines parfaitement ordonnés ont une taille très supérieure à la largeur de transfert. Dans ce cas, la largeur introduite dans le profil des taches de diffraction est négligeable devant celle introduite par le diffractomètre. En négligeant $L_I$ dans l'équation II.1.9, on voit que la mesure de la largeur à mi-hauteur du profil des taches donne la largeur de transfert :

$$L_t \approx 2p / L_{I_{mes}} \qquad \text{(II.1.12)}$$

En 1986, M. Henzler présente la version du «SPA-LEED » (SPA : Spot Profile Analysis) qui sera commercialisée par OMICRON [13]. Ce nouveau diffractomètre est équipé d'un channeltron dont l'ouverture est de 0,1 mm et qui est placé en dessous du canon à électrons. L'échantillon est incliné de 4,6° par rapport à l'axe du système pour que le channeltron intercepte le rayon spéculaire. La distance entre l'échantillon et le channeltron est de 240mm ce qui permet une meilleure résolution spatiale que celle des diffractomètres classiques. Par contre, les électrons rétrodiffusent dans une région plus petite. Un système d'octopôles, associé à une lentille placée près de l'échantillon, permet de varier l'incidence du faisceau primaire jusqu'à 30° sans varier le point d'impact sur la surface. Quand le channeltron est utilisé, le canon à électrons fournit un courant dans la gamme 0,1 à 50 nA. Le diamètre de la source des électrons est alors inférieur à 0,1 mm pour une énergie aussi petite que 30 eV. Pour obtenir un si petit diamètre, Henzler nous précise qu'il a particulièrement œuvré à la conception et à l'ajustement des électrodes du canon. Pour la mesure de la largeur de transfert de l'instrument, une surface de silicium (111) 7×7 est soigneusement préparée et recuite. Les valeurs mesurées varient de 100 à 200nm. Elles dépassent d'un ordre de grandeur les largeurs de transferts des diffractomètres classiques.

Toutefois, il convient de noter que de telles largeurs de transfert ne seront pas nécessairement utiles dans le cadre de l'étude des phénomènes d'auto-organisation ou de nanostructures dont la dimension caractéristique est de quelques nanomètres seulement. Nous reviendrons sur ce point dans la section suivante, consacrée à notre méthode de diffraction en mode oscillant.

***Limitation instrumentale imposée par le système optique***

Au paragraphe II-1-c, nous avons étudié le comportement des électrons à la traversée du système optique. En particulier, nous avons montré que les trajectoires électroniques sont très déformées à la traversée de la grille $G_3$ la plus proche de l'écran, dont le potentiel est très inhomogène. En conséquence, l'aire de la maille de la grille est l'aire minimale résolue sur l'écran.

Un calcul rapide montre que la caméra vidéo qui filme l'écran phosphorescent n'introduit pas une limite de résolution supérieure. La grille de retard a la forme d'une calotte sphérique. Sa surface est donnée par la formule :

$$S = 2pR_g^2(1-\cos q) \qquad \text{(II.1.13)}$$

où $R_g$ = 61mm est le rayon de courbure de la grille et $q$ =52° est le demi angle sous-tendu par la grille au centre de courbure. La densité de maille de la grille $G_3$ étant $s$ = 9,92 par millimètre carré, on peut estimer le nombre de mailles de la grille à environ $s\,S \approx 9.10^4$. Ce nombre est inférieur au nombre de pixels d'une image vidéo de forme carrée, qui vaut 331 776 (576 colonnes × 576 lignes, comme on le verra au §II-2-d-). Une caméra vidéo peut donc filmer le diagramme de diffraction entier sans introduire une limite de résolution supérieure à celle imposée par le système optique.

On peut traduire la limitation instrumentale introduite par le système optique en terme de largeur de transfert. Le côté d'une maille constitue en fait le diamètre du détecteur $d$ pris en compte dans le calcul de la largeur de transfert au sous-paragraphe précédent. Dans l'espace réciproque, ce diamètre, divisé par le facteur d'échelle défini par l'équation II.2.13, est l'inverse de la largeur de transfert :

$$L_{Imes} = \frac{2p}{R\,l} d \approx 2p / L_t \qquad \text{(II.1.14)}$$

où $l$ est la longueur d'onde de l'électron lent. Le rayon $R$ = 66mm de l'écran phosphorescent représente aussi la distance entre l'échantillon et le détecteur. Sachant que $d$ vaut 0,3 mm, on obtient la relation simple :

$$L_t \approx 220\,l \qquad \text{(II.1.15)}$$

Les électrons lents ont une longueur d'onde comprise entre 0,5 et 4 Å. Il en résulte que la largeur de transfert associée aux grilles de filtrage diminue de 88 à 11 nm à mesure que l'énergie augmente. Ainsi, la limitation instrumentale imposée par les grilles du diffractomètre est relativement importante. Pour accéder à une largeur plus grande, il faut diminuer le diamètre du détecteur et augmenter la distance $R$ entre l'échantillon et le détecteur, comme l'indique l'équation II.1.14. Reconsidérons les données techniques du SPA-LEED listées au paragraphe précédent. Le diamètre du collecteur $d$ vaut 0,1 mm et la distance $R$ vaut 240mm. Avec de telles valeurs, la largeur de transfert est multipliée par un facteur 11. Cependant, la solution n'est pas si simple. Dans un diffractomètre commercial, la distance $R$

est choisie délibérément petite à cause de la mauvaise tenue du faisceau d'électrons lents. De plus, diminuer le diamètre *d* du détecteur ne sert à rien si l'on ne sait pas réaliser un faisceau de diamètre plus petit. C'est là que réside l'effort principal dans l'élaboration du SPA-LEED : la section du faisceau est réduite à 50 µm par un système de focalisation magnétique [14].

En conclusion, on ne peut obtenir un pouvoir de résolution du diffractomètre meilleur que celui permis par les grilles. Celles-ci limitent à quelques nanomètres la distance en surface sur laquelle on peut détecter des corrélations, comme l'indique l'équation II.1.15. Pour bénéficier d'une largeur de transfert plus grande, il faut renoncer à l'utilisation de l'optique du diffractomètre et la remplacer par une cage de Faraday. Cependant, la visualisation directe du diagramme de diffraction permise par l'optique est un avantage considérable. Les diffractomètres comme le SPA-LEED, qui mesurent les intensités diffractées avec une cage de Faraday, sont obligés de reconstituer (autant que possible) le diagramme point par point. De plus, le pouvoir de résolution du diffractomètre n'est pas la seule propriété qui le caractérise. En particulier, la sensibilité du diffractomètre, c'est-à-dire son aptitude à mesurer des petites intensités, est de première importance. En effet, les nanostructures ou les défauts de surface ne contribuent en général que faiblement au diagramme de diffraction. Leur détection nécessite donc un instrument à haute sensibilité. C'est dans ce contexte que nous avons mis au point une nouvelle méthode de diffraction d'électrons lents : le mode oscillant.

## II-2- Description du mode oscillant

Dans cette section, nous décrivons le principe de notre méthode de diffraction en mode oscillant et sa mise en œuvre, avant d'aborder dans la section II-3 l'intérêt qu'elle présente dans la perspective de l'étude des surfaces nanostructurées et des propriétés thermodynamiques.

### II-2-a- Principe

Le dispositif de la diffraction d'électrons lents en mode oscillant est schématisé sur la *figure II-2-1*. Il se greffe sur le diffractomètre décrit précédemment. Un générateur de signal fournit une « excitation » périodique à la fréquence $f_{exc}$. Cette excitation est une tension sinusoïdale, avec laquelle on peut moduler l'un des paramètres du diffractomètre, comme par exemple :

l'intensité du faisceau primaire, l'énergie des électrons élastiques ou bien le potentiel de la grille de retard. Ce peut être aussi un paramètre de l'échantillon, comme sa température.

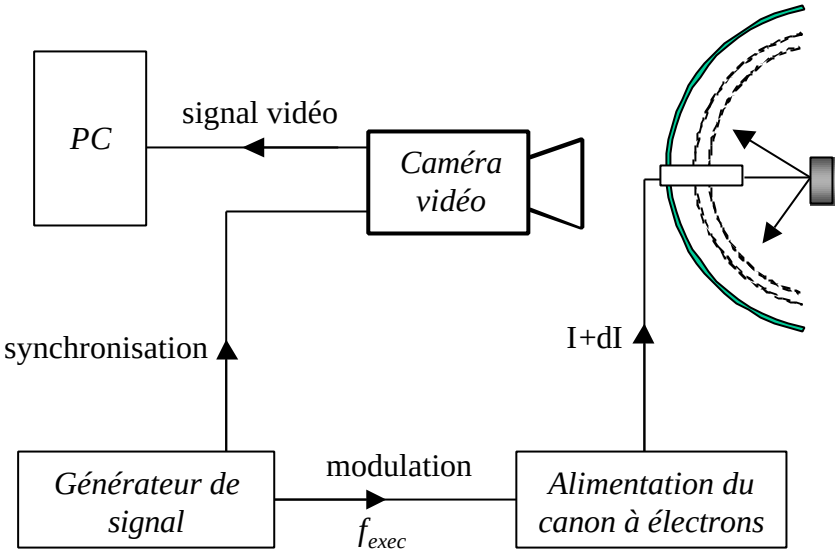



***Figure II-2-1 : Schéma du dispositif expérimental de la diffraction d'électrons lents en mode oscillant.***
*Le paramètre modulé peut par exemple être l'intensité du faisceau délivrée par le canon à électrons.*

Le diagramme de diffraction, visible sur l'écran fluorescent, présente alors des oscillations périodiques. Une caméra vidéo fournit à un ordinateur, muni d'une carte d'acquisition, des images du diagramme de diffraction. Cette caméra est synchronisée avec l'excitation fournie par le générateur de signal : elle filme à une fréquence harmonique de $f_{exc}$. Les images sont alors parfaitement indexées dans le temps. À l'aide d'un traitement numérique, l'ordinateur extrait deux types d'information à partir des données : une amplitude d'oscillation à la fréquence $f_{exc}$ (et éventuellement ses harmoniques) et une phase pour chaque pixel de l'image. À partir de cet ensemble de valeurs, on reconstitue une image « amplitude » et une image « phase », qui constituent le résultat de la mesure. Le détail du traitement vidéo sera exposé dans le paragraphe II-2-c. Le paragraphe suivant s'attachera au préalable à décrire la modulation de l'excitation.

## II-2-b- Modulation de l'intensité du faisceau primaire

Nous avons mentionné dans le paragraphe II-2-a- que l'excitation peut servir à moduler à la fréquence $f_{exc}$ un paramètre du diffractomètre. Le premier paramètre que nous avons choisi est l'intensité du faisceau primaire. Le mode oscillant ne change pas dans ce cas la nature de l'information fournie par le diffractomètre. La seule différence est qu'on enregistre le

diagramme de diffraction à la fréquence $f_{exc}$ au lieu de travailler à fréquence nulle. Un deuxième paramètre que nous avons testé est l'énergie des électrons lents. Toutefois, moduler l'énergie a pour conséquence de provoquer un déplacement des taches du diagramme de diffraction. Il faut alors développer des méthodes d'analyse d'image beaucoup plus complexes, et dont les résultats seront difficiles à interpréter. Nous ne présentons pas de telles expériences dans ce mémoire.

Un autre choix, potentiellement très riche, est la modulation de la température de l'échantillon. Nous avons ainsi réalisé des expériences préliminaires qui démontrent l'intérêt du mode oscillant en vue de l'étude de phénomènes thermodynamiques de surface, telles que les transitions de phases structurales. Ceci fera l'objet du paragraphe III-6-a.

La majeure partie des résultats que nous présentons dans ce mémoire ont été obtenus en modulant l'intensité du faisceau primaire (notamment dans la section III-3). Cette modulation s'obtient en superposant le signal d'excitation soit au potentiel du Wehnelt, soit à la tension de chauffage du filament. Nous n'avons pas retenu cette dernière option car le filament est l'élément fragile du diffractomètre. Il est coûteux et son remplacement est particulièrement laborieux. En revanche, la modulation du Wehnelt ne présente aucun risque pour le dispositif. En outre, nous avons étudié les trajectoires des électrons dans notre canon, à l'aide de simulations numériques, qui nous ont conduit à retenir la modulation du Wehnelt comme la plus favorable en terme d'amélioration de la résolution en vecteur d'onde pour le faisceau d'électrons. Nous reviendrons sur ce point dans le paragraphe III-3-c.

***Mesure du courant primaire avec une cage de Faraday.***

Pour caractériser le faisceau primaire, nous avons tout d'abord déterminé la réponse du diffractomètre à l'excitation du Wehnelt à la fréquence $f_{exc}$, en vue de déterminer les temps caractéristiques et la linéarité du dispositif. Pour ce faire, nous avons mesuré le courant primaire à l'aide d'une cage de Faraday. Celle-ci est constituée d'un petit cylindre métallique dans lequel on a pratiqué un trou profond et de petite section. On aligne la cage de Faraday avec le faisceau électronique du canon comme indiqué sur la *figure II-2-2* , de telle sorte que les électrons atteignent le fond du trou. De cette manière, la majorité des électrons secondaires sont piégés car l'angle solide dont ils disposent pour s'échapper est très réduit. La mesure du courant absorbé par la cage de Faraday constitue alors une bonne estimation du courant primaire.




***Figure II-2-2 : Mesure du courant primaire avec une cage de Faraday.***

Si la surface d'étude est métallique, on peut effectuer une mesure précise du courant cible sans avoir recours à la cage de Faraday. Afin de réduire fortement l'émission secondaire, la surface est polarisée à 18V. La barrière de potentiel qui en résulte est suffisamment haute pour piéger l'ensemble des électrons secondaires vrais (cf. *figure II-1-4*).

***Variation du courant primaire en fonction de la polarisation du Wehnelt***

Nous avons mesuré le courant primaire délivré par le canon en fonction de la polarisation du Wehnelt, $V_w$. Cette dernière, repérée par rapport au potentiel du filament, est négative : $V_w < 0$. Le résultat de la mesure a typiquement l'allure de la *figure II-2-3*.

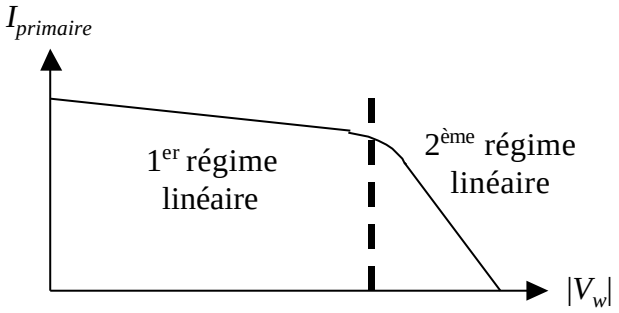



***Figure II-2-3 : Variation du courant primaire en fonction de la valeur absolue du potentiel du Wehnelt.***
*Il existe deux régimes linéaires distincts, situés de part et d'autre d'une tension seuil.*

Le courant primaire varie de manière assez linéaire avec le potentiel du Wehnelt. Cependant, on assiste au passage d'un premier régime linéaire à un deuxième par un brusque changement de pente, pour une certaine valeur de $V_w$. Ces deux régimes sont associés à deux effets distincts du Wehnelt sur la distribution électronique émise par le filament. À mesure que l'on polarise négativement le Wehnelt, le cross over se rapproche du filament et le rayon du disque d'émission diminue. Les deux effets sont schématisés sur la *figure II-2-4*. Ils entrent en compétition. En considérant le cross over comme la source électronique, on peut dire qu'il émet dans un angle solide croissant à mesure qu'il recule. Cependant, le même angle solide d'émission diminue avec la réduction du disque d'émission.

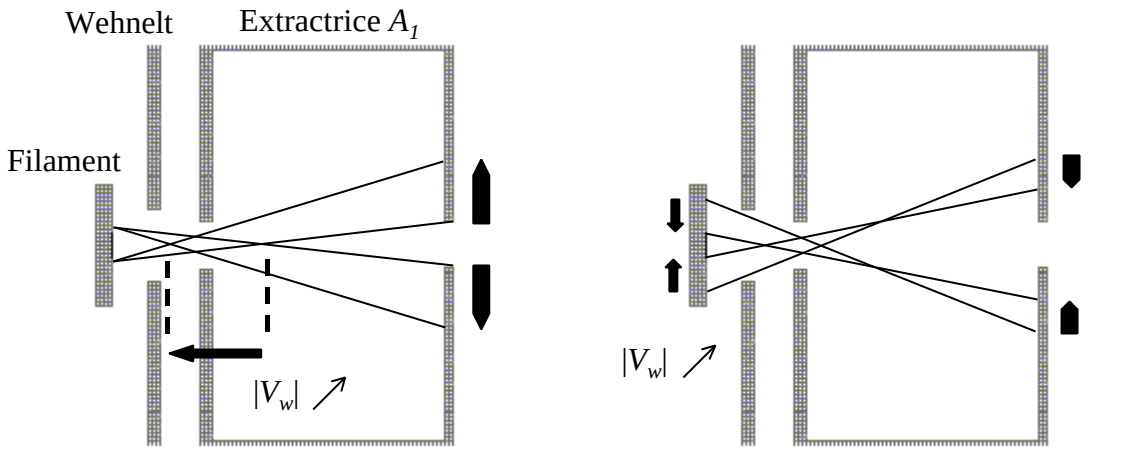



***Figure II-2-4 :Effets de la polarisation du Wehnelt.***
*Lorsqu'on augmente la tension de polarisation du Wehnelt, on observe deux effets contraires sur l'angle solide d'émission du cross over.*

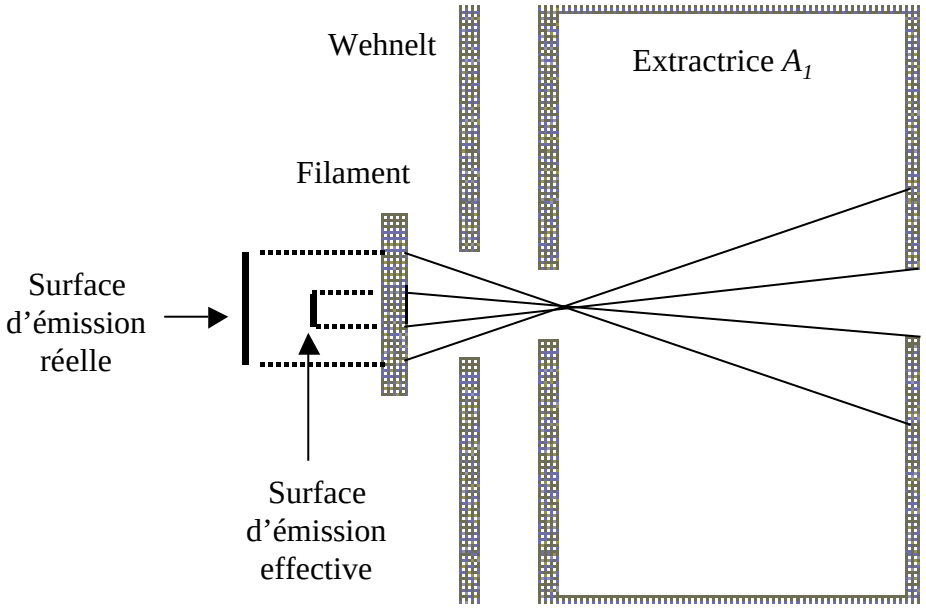



***Figure II-2-5 : Surfaces d'émission réelle et effective.***
*On doit distinguer la surface d'émission réelle de la surface d'émission effective, qui est limitée par le diaphragme de l'extractrice. En réalité la surface d'émission effective est encore restreinte par la présence de deux autres diaphragmes en aval du chemin optique.*

Tant que la polarisation du Wehnelt n'est pas trop grande, le disque d'émission effectif, c'est-à-dire le disque d'émission filament vu par l'échantillon (ou la cage de Faraday), est limité par les diaphragmes du canon, situés en aval sur le trajet optique (*figure II-2-5*). Par conséquent, la réduction du disque d'émission réel par le Wehnelt est masquée. Le recul du

cross over, en conjonction avec la limitation imposée par les diaphragmes, entraîne la réduction du disque d'émission effectif. Le courant primaire diminue alors selon le 1er régime linéaire de la *figure II-2-3*. À mesure que la polarisation du Wehnelt croît, la compétition est progressivement gagnée par l'effet de réduction de la surface d'émission réelle. Ce dernier est le plus fort puisqu'on le voit apparaître ! Il va donc imposer une décroissance plus rapide au courant primaire. Dès que la réduction de la surface d'émission réelle est suffisante pour ne plus être limitée par les diaphragmes (elle est alors égale à la surface d'émission effective), le courant primaire décroît selon le deuxième régime linéaire de la *figure II-2-3*.

Nous verrons dans le chapitre III comment un réglage judicieux des paramètres du canon électronique et de l'optique de détection, associé à une modulation du faisceau et une acquisition synchronisée à celle-ci, permet de faire apparaître des figures de diffraction invisibles par les méthodes conventionnelles. Avant cela, il nous reste à décrire comment nous réalisons l'acquisition du diagramme de manière synchrone.

## II-2-c- Acquisition vidéo synchrone

Le principe de l'acquisition du signal de diffraction est le même que celui de la détection synchrone traditionnelle. On s'assure tout d'abord que les instants de la mesure sont rythmés par une base de temps produite par le même générateur de signaux qui a produit l'excitation du faisceau. La synthèse de la tension d'excitation est réalisée de manière numérique, de même que les intensités des pixels de l'image de diffraction sont numérisées par des capteurs CCD.

Comme indiqué sur la *figure II-2-1*, la figure de diffraction est filmée par une caméra vidéo synchronisée avec la modulation du faisceau électronique. Il est essentiel de pouvoir maîtriser la base temporelle tant de l'excitation que de l'acquisition, dans le cadre particulier de la diffraction en mode oscillant. Ceci signifie que la caméra doit capturer, à des intervalles réguliers, un nombre entier d'images par période de modulation du faisceau $T_{exc} = f_{exc}^{-1}$. La fréquence vidéo $f_{vidéo}$ est ainsi un harmonique de $f_{exc}$.

$$f_{vidéo} = N \times f_{exc} \qquad (N \text{ entier}) \qquad \text{(II.2.1)}$$

De plus, on choisit le temps d'acquisition $T_{acq}$ sous la forme d'un multiple de la période $T_{exc}$ :

$$T_{acq} = M \times T_{exc} = \frac{M}{f_{exc}} \qquad (M \text{ entier}) \qquad \text{(II.2.2)}$$

Les images sont alors parfaitement localisées dans le temps par une paire d'indices (*n*,*m*) qui fixent l'instant $t_{nm}$ où débute la capture de l'image, grâce à l'équation :

$$t_{nm} = (m \times M + n) T_{vidéo} \qquad \text{(II.2.3)}$$

Le nombre *n* prend toutes les valeurs entières entre 0 et *N*-1. Il fixe le déphasage de l'image (*n*,*m*) par rapport à l'excitation. Le nombre *m* prend toutes les valeurs entières entre 0 et *M*-1. Il précise le numéro de la période à laquelle appartient l'image (*n*,*m*).

Le nombre *n* est particulièrement intéressant puisque les images de même indice *n* contiennent la même information utile. Au total, le nombre d'images (*n*,*m*) acquises est égal à $N \times M$.

La caméra standard intégrant notre dispositif ne peut être synchronisée que sur un intervalle très restreint de fréquences vidéo au voisinage de 25Hz (±2%). De plus, son mode de capture est entrelacé : une demi-image, formée par la juxtaposition d'une ligne sur deux (une « trame ») est acquise en ouvrant les capteurs CCD correspondants pendant 20 ms ($T_{vidéo}$/2). Dans le même temps, l'autre trame, saisie pendant les 20 ms précédentes est transférée à la sortie vidéo.

Ainsi, l'intégralité de l'image n'est pas capturée au même instant. Heureusement, cette contrainte technique peut être contournée lors du traitement numérique des images acquises (paragraphe II-2-g-).

En pratique, on synchronise la caméra en lui fournissant un signal composé d'impulsions rectangulaires qui correspondent au début des trames et des lignes de l'image. Nous avons développé au laboratoire un circuit à logique programmable pour générer ce signal. La synchronisation est assurée par le fait que ce circuit utilise comme base de temps l'horloge à quartz dont le générateur de signal se sert pour synthétiser l'excitation.

## II-2-d- Sommation des images en temps réel

Les images sont constituées selon la norme CCIR, soit 768 colonnes par 576 lignes, ce qui correspond à 442 368 pixels. La carte d'acquisition de l'ordinateur numérise 25 images par seconde et chaque pixel est codé sur un octet de mémoire. En d'autres termes, le flux de données reçu par l'ordinateur est supérieur à 10 Mo/s. Ce flux énorme pose des problèmes de stockage en mémoire. Pour un temps d'acquisition de l'ordre de la minute, le volume de données est trop important pour être stocké en mémoire vive. L'utilisation du disque dur n'est pas non plus envisageable, du moins dans le cas des disques durs les plus rapides qui étaient disponibles au moment de ce travail.

Cependant, les images capturées tous les $T_{exc}$ (d'indice $n$ identique) ont enregistré le même signal utile. On peut donc les additionner pixel à pixel, sans perte d'information. En effectuant cette opération en temps réel, on limite fortement les besoins de stockage de mémoire vive.

Précisons ce fait à l'aide d'un exemple. Considérons un pixel $P$ correspondant à une position précise sur l'image. Reprenant l'indexation des images introduites au paragraphe II-1-c-, on note $I_{nm}$ la valeur de l'intensité du pixel $P$ à l'instant où la caméra saisit l'image ($n$,$m$). L'ordinateur utilise un octet de mémoire vive pour stocker la valeur $I_{nm}$. Avec deux octets, on peut stocker deux valeurs distinctes de $I_{mn}$. Alternativement, on peut regrouper ces deux octets et additionner $2^8 = 256$ valeurs $I_{nm}$ à mesure qu'elles sont transmises à l'ordinateur. Dans ce cas précis, l'addition en temps réel divise par 128 la taille de la mémoire nécessaire. Si l'on veut appliquer aux images un traitement numérique plus sophistiqué qu'une simple moyenne, il ne faut additionner que les valeurs $I_{nm}$ d'indices $n$ identiques. Par contre, on peut sommer sur toutes les valeurs de $m$.

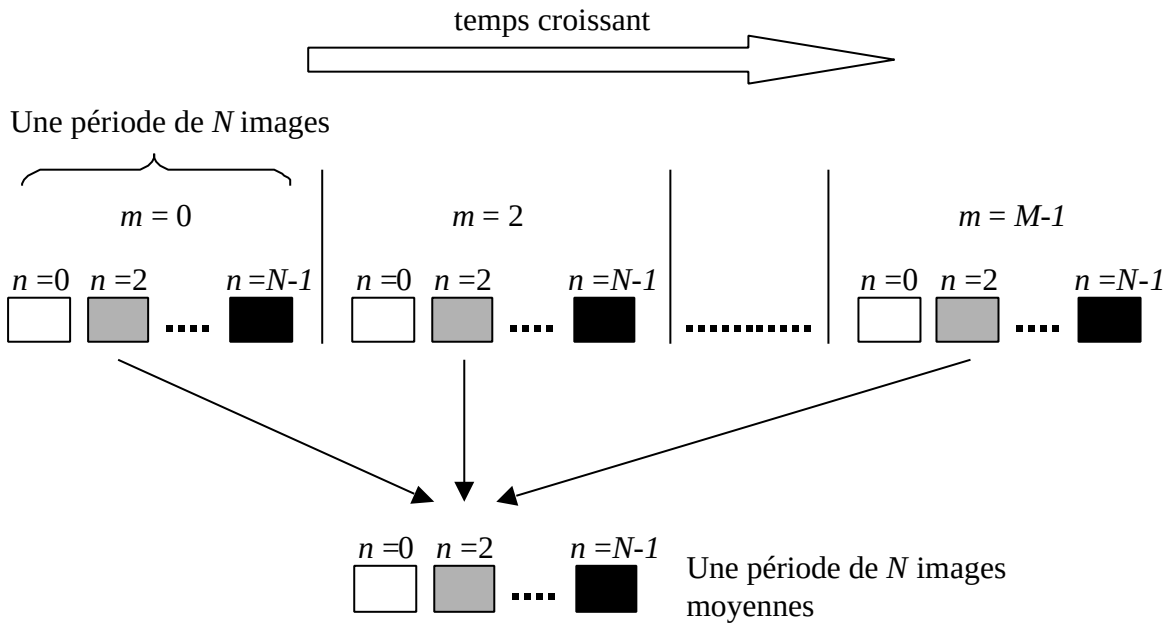



***Figure II-2-6 : Principe de la sommation des images vidéo.***
*Les images acquises consistent en une séquence de* M *séries de* N *images. Les images d'indice* n *identique sont sommées pixel à pixel. Il en résulte une série de* N *images moyennes qui couvrent exactement une période d'excitation.*

En pratique, on réserve $N$ zones de mémoire vive. Chacune d'elle contient deux fois plus d'octets que nécessaire pour stocker une image. Quant au nombre de périodes $M$, on doit le choisir inférieur à 256 pour ne subir aucun dépassement de capacité des zones de mémoires.

Une fois l'acquisition terminée, une image «somme » réside dans la mémoire de l'ordinateur pour chaque valeur de l'indice *n*. Elle résulte de l'addition des images ayant le même déphasage par rapport à l'excitation (*figure II-2-6*). L'intensité d'un pixel *P* de l'image est maintenant donnée par :

$$I_n = \sum_{m=0}^{M-1} I_{nm} \qquad \text{(II.2.4)}$$

## II-2-e- Numérotation des images et codage de l'origine des phases

Une condition nécessaire au bon déroulement de l'expérience est la maîtrise de la base temporelle. Chaque image doit être indexée conformément à l'instant de sa capture. Le problème semble être trivial puisque les images étant saisies à des intervalles réguliers, l'indexation peut s'effectuer séquentiellement par incrément de $T_{vidéo}$. Cependant, l'acquisition vidéo par ordinateur n'est pas fiable. Il est fréquent de perdre des images, par exemple lorsque le système d'exploitation de l'ordinateur est occupé à une tache prioritaire au moment où l'image devient disponible. Les conséquences sont dramatiques, car au cours de l'acquisition sur les *M* périodes d'excitation, les images correspondantes à un déphasage particulier sont mélangées à d'autres images, de plus en plus décalées au fur et à mesure que l'acquisition progresse. En outre, il n'y a aucun moyen de le savoir *a posteriori* ! Un traitement séquentiel n'est donc pas possible. La solution est d'indexer les images *avant* leur acquisition par l'ordinateur. Pour ce faire, un numéro est inscrit en notation binaire sur la première ligne de chaque image, grâce à un (deuxième) circuit électronique à logique programmable que nous avons développé. Il est placé entre la caméra et l'ordinateur. De plus, une origine des phases est synthétisée en même temps que le signal d'excitation. Sa localisation sur l'axe temporel est inscrite sur l'image à la suite du numéro. L'information sur l'origine des phases nous permet de mesurer des phases absolues plutôt que relatives. Elle sera de première importance dans les expériences thermiques. Nous avons programmé en langage C++ et en assembleur, le logiciel de gestion des images lors de l'acquisition. Une de ses fonctions est de lire le numéro de l'image, d'en déduire son indice *n*, puis d'additionner en temps réel le contenu de l'image aux images déjà acquises et dont l'indice *n* est identique.

## II-2-f- Ajustement par la méthode des moindres carrés

L'intensité d'un pixel *P* correspondant à une position particulière de l'image peut s'écrire comme la somme des trois contributions suivantes :

- La réponse linéaire à l'excitation périodique. Cette contribution est celle qui nous intéresse : on l'appelle le signal « utile ». Elle suit une loi sinusoïdale de fréquence $f_{exc}$.
- Le bruit *a priori* « large bande » du dispositif expérimental.
- Les non-linéarités présentes dans le système, qui dispersent le signal utile aux fréquences harmoniques $f_{exc}$.

Il s'agit donc d'extraire de l'intensité du pixel *P* sa partie utile. Pour ce faire, l'ordinateur réalise un ajustement par la méthode des moindres carrés de cette intensité avec une fonction de la forme $A\sin(2\pi f_{exc}\, t+\varphi)$. La propriété mathématique bien connue que la somme des racines de l'unité est nulle nous permet d'obtenir une solution analytique. La méthode consiste en effet à trouver les paramètres $A$ et $\varphi$ qui minimisent la fonction suivante :

$$c^2 = \sum_{n=0}^{N-1}\sum_{m=0}^{M-1}\left[I_{nm} - A\sin(2\pi f_{exc} t_{nm} + \varphi)\right]^2 \qquad \text{(II.2.5)}$$

Dans cette formule, $t_{nm}$, donné par l'équation (II.2.3) est l'instant auquel l'image $(n,m)$ est saisie. C'est un multiple du temps de capture $T_{vidéo} = f_{vidéo}^{-1}$ d'une image par la caméra. La fréquence vidéo étant voisine de 25 Hz, $T_{vidéo}$ vaut environ 40 ms.

Cela revient à résoudre un système de deux équations à deux inconnues :

$$\begin{cases} \dfrac{\partial c^2}{\partial A} = 0 \\ \dfrac{\partial c^2}{\partial \varphi} = 0 \end{cases} \qquad \text{(II.2.6)}$$

La solution s'écrit :

$$\begin{cases} tg\varphi = \dfrac{C}{S} \\ A = \dfrac{2}{NM}\sqrt{C^2 + S^2} \end{cases} \qquad \text{(II.2.7)}$$

avec :

$$\begin{cases} S = \sum_{n=0}^{N-1}\sum_{m=0}^{M-1} I_{nm} \sin(2pf_{exc}t_{nm}) \\ C = \sum_{n=0}^{N-1}\sum_{m=0}^{M-1} I_{nm} \cos(2pf_{exc}t_{nm}) \end{cases} \quad \text{(II.2.8)}$$

Les paramètres de l'ajustement $A$ et $j$ représentent respectivement l'amplitude d'oscillation et la phase de l'intensité du pixel $P$ à la fréquence $f_{exc}$. Les expressions de $S$ et $C$ se simplifient considérablement car les sinus et les cosinus ne dépendent pas de l'indice $m$. En tenant compte de la formule (II.2.4), elles s'écrivent :

$$\begin{cases} S = \sum_{n=0}^{N-1} I_n \sin(2pf_{exc}t_n) \\ C = \sum_{n=0}^{N-1} I_n \cos(2pf_{exc}t_n) \end{cases} \quad \text{(II.2.9)}$$

Dans ces nouvelles expressions, la variable $t_n$ est égale à $n \times T_{vidéo}$. On retrouve les intensités du pixel $P$ obtenues après la sommation des images $(n,m)$ d'indices $n$ identiques, $I_n$.

## II-2-g- Construction de l'image « amplitude » et de l'image « phase »

Pour les 442368 pixels $P$ formant l'image, on calcule une amplitude et une phase. À partir de cet ensemble de valeurs, il est possible de reconstruire une image «amplitude » et une image « phase ». Cependant, il faut tenir compte du mode entrelacé de capture de la caméra. Les instants à partir desquels débute la capture des trames paires et impaires sont respectivement décalés de 20 ms. Bien sûr, cela n'a pas d'incidence sur les amplitudes d'oscillation puisque celles-ci sont indépendantes du temps. Par contre, cela introduit un déphasage entre les deux trames. Pour le corriger, il suffit de décaler de 20 ms les valeurs de $t_n$ dans les expressions de $C$ et $S$ pour l'une des trames. À ce stade, les phases obtenues ne sont que relatives. On peut les rendre absolues en tenant compte de l'origine des phases définie par le signal d'excitation, et dont la localisation sur l'axe temporel a été inscrit sur les images.

L'image «amplitude » et l'image «phase » constituent donc le résultat de l'acquisition et du traitement de $N \times M$ images. Cependant, il faut garder à l'esprit que le traitement du signal est appliqué aux pixels indépendamment les uns des autres. En d'autres termes, on porte un regard figé sur chaque pixel sans chercher aucune corrélations avec ses voisins. Une telle corrélation pourrait par exemple être liée au déplacement d'une tache de diffraction.

***Conclusion***

Nous avons présenté en détail dans ce chapitre les caractéristiques de notre dispositif expérimental, tant dans son mode de fonctionnement conventionnel que dans le nouveau mode oscillant que nous avons développé au cours de ce travail. Maintenant que nous avons planté le décor, il nous reste à jouer la pièce : le chapitre suivant sera ainsi consacré à l'entrée en scène du système physique que nous avons passé au crible de notre analyse structurale. Le rôle vedette est tenu par la surface du mica muscovite clivé à l'air, un système physique que l'on nous avait décrit comme idéal pour tester les diffractomètres, eu égard à sa surface réputée d'une parfaite cristallinité. Heureusement pour nous, il s'avère que la surface du mica s'est révélée plus riche que nous ne le pensions.

## Références bibliographiques du chapitre II

[1] Reverse View LEED 900, de VG Microtech

[2] G. Held, S. Uremovic, C. Stellwag et D. Menzel, Rev. Sci. Instrum. **67** (1996) 378-383

[3] J. A. Simpson et C.E. Kuyatt, Rev. Sci. Instr. **34** (1963) 265-268

[4] P.W. Hawkes et E. Kasper, *Principles of Electron Optics* (Academic Press, London, 1996)

[5] D.G. Welkie et M.G. Lagally, Appl. Surf. Sci. **3** (1979) 272-292

[6] Logiciel SIMION, version 6 (Lockheed Martin Idaho Technologies)

[7] J.B. Pendry, *Low Energy Electron Diffraction* (Academic Press, London, 1974) p5

[8] G. Comsa, Surf. Sci. **81** (1979) 57-68

[9] P.G. Merli, G.F. Missiroli et G. Pozzi, Am. J. Phys. **44** (1976) 306.

[10] R.L. Park, J.E. Houston et D.G. Schreiner, Rev. Sci. Instr. **42** (1971) 60-65

[11] K. Heinz, *The IBM Research Symposia Series*, Édité par P.M. Marcus et J. Jona (Plenum Press, 1984)

[12] G.-C. Wang et M.G. Lagally, Surf. Sci. **81** (1979) 69-89

[13] U. Scheithauer, G. Meyer et M. Henzler, Surf. Sci. **178** (1986) 441-451

[14] M.G. Lagally et J.A. Martin, Rev. Sci. Instrum. **54** (1983) 1273-1288

# Chapitre III

# NANOSTRUCTURATION DE LA SURFACE DE MICA MUSCOVITE CLIVÉE À L'AIR

# Chapitre III

# NANOSTRUCTURATION DE LA SURFACE DE MICA MUSCOVITE CLIVÉE À L'AIR

Dans le contexte de l'auto-organisation de certaines surfaces (voir la section I-1), nous verrons, dans ce chapitre, que la surface du mica se révèle être un système riche de propriétés inattendues. Nous rappellerons brièvement dans la section III-1 la structure du mica, en nous limitant à la variété muscovite de ce matériau, qui existe à l'état naturel sous de nombreuses formes, selon les variations de sa composition chimique.

Nous ferons ensuite, dans la section III-2, une courte revue des informations antérieures à nos travaux, qui ont été collectées à l'aide des expériences de diffraction d'électrons lents conventionnelle.

La présentation de nos résultats obtenus au moyen de notre méthode en mode oscillant fera l'objet de la section III-3. Il s'agira non seulement de décrire les nouveaux phénomènes de diffraction à l'échelle nanoscopique que nos expériences ont révélé dans le cas du mica muscovite clivé à l'air, mais aussi de comparer les diagrammes de diffraction à ceux que nous avons obtenus dans le cas d'un autre oxyde : le titanate de strontium. Cette comparaison permettra de préciser les caractéristiques de notre méthode oscillante.

Avant de discuter et d'interpréter nos résultats, dans la section III-5, nous dresserons un état des connaissances à propos de la surface du mica dans la section III-4.

Pour finir, dans la section III-6, nous présenterons quelques perspectives offertes par notre méthode oscillante. Nous verrons notamment qu'elle rend possible un nouveau genre d'expériences thermiques, dans le domaine des transitions de phase en surface.

# III-1- La structure du mica muscovite

La muscovite, de formule $KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$, cristallise dans le système monoclinique à bases centrées (cf. *figure III-1-1*).

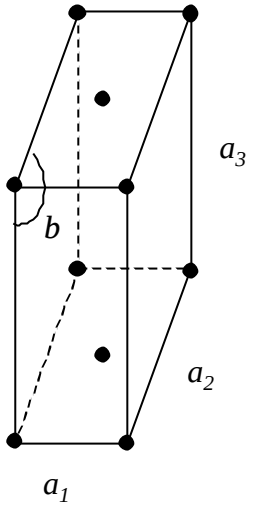



***Figure III-1-1 : Réseau monoclinique à bases centrées***

Les paramètres du réseau, déterminés par diffraction de rayon X sont [1] :

$a_1$ = 5,189 ± 0,010 Å  $a_2$ =8,995 Å ± 0,020 Å  $a_3$ =20,097 Å ± 0,005 Å

$b$ = 95° 11' ± 5'

Dans un premier temps, nous allons décrire une structure idéalisée de la muscovite, déterminée par Jackson et West en se basant sur des considérations de symétrie et d'empilements [2]. Ensuite, nous tiendrons compte des raffinements apportés par Radoslovich [3] et Gatineau [4]. La muscovite est composée de feuillets de silicates d'une épaisseur de 10Å environ, reliés par une couche de potassium et qui s'empilent selon l'axe $\vec{a}_3$ (cf. *figure III-1-2*).

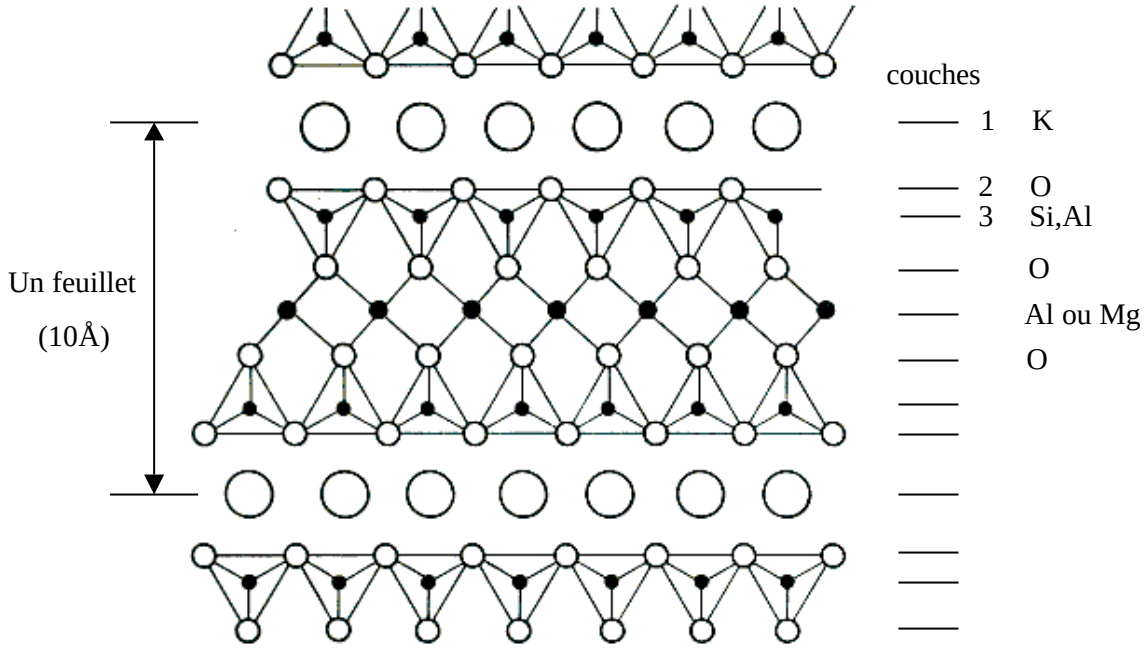



***Figure III-1-2 Structure d'un feuillet de la muscovite***

Des tétraèdres $ZO_4$ ($Z$ = Al ou Si) forment des couches de composition $[AlSi_3O_{10}]_n$ en liant trois de leurs sommets respectifs. Les atomes d'oxygènes « basaux » impliqués dans ces liaisons forment un assemblage hexagonal. Les autres atomes d'oxygène, localisés aux sommets des tétraèdres non liés sont dits « apicaux » (du latin « apex » : sommet). Deux couches tétraédriques sont superposées, les sommets (encore libres) des tétraèdres pointant vers l'intérieur. Elles déterminent ainsi des lacunes octaédriques remplies aux deux tiers par des atomes d'aluminium en coordinence six (cf. *figure III-1-3*). Pour cette raison, la muscovite est un mica «dioctaédrique ».

Des groupements hydroxyles, placés au centre des hexagones formés par les oxygènes apicaux, sont liés exclusivement aux atomes d'aluminium octaédriques et forment une bicouche fortement liée.

Chaque atome de potassium est logé dans une grosse cavité formée par le vis-à-vis de deux hexagones d'oxygènes basaux. Le potassium est en coordinence douze. La liaison K-O est faible et facilement brisée. De ce fait, la muscovite peut se cliver très facilement dans le plan (001).

La muscovite est en général un polytype $2M_1$, c'est-à-dire que deux feuillets sont utilisés pour obtenir une maille. Chaque feuillet présente un plan de symétrie perpendiculaire et faisant un angle de 60° avec le plan de symétrie macroscopique (010) du cristal. Les plans de symétrie de deux feuillets successifs sont respectivement parallèles aux rangées $[1\,\bar{1}\,0]$ et [110]. Le

cristal présente donc un plan de symétrie avec glissement *c*. Ainsi, le groupe cristallographique de la muscovite est *C* 2/*c*.

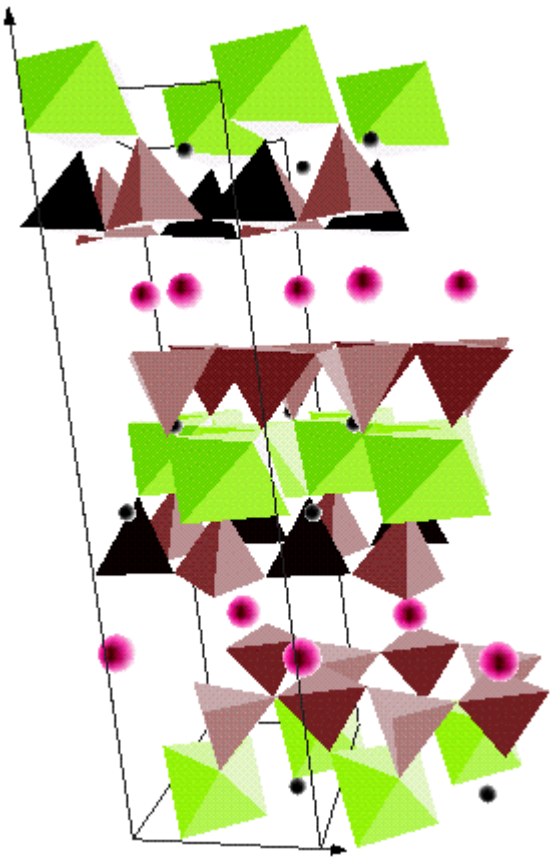


***Figure III-1-3 : Structure de la muscovite.***
*Les potassium sont représentés par les grosses sphères et les groupements hydroxyles par les petites. On distingue les tétraèdres inclinés qui prennent en sandwich les octaèdres. Les traits dessinent la maille élémentaire et les flèches représentent les axes cristallographiques.*

Une couche tétraédrique « libre » possède la symétrie hexagonale. Cependant, sa structure se modifie lors de l'assemblage avec une autre couche tétraédrique par l'intermédiaire des atomes d'aluminium octaédriques. Ceci est dû à la différence de dimensions entre une couche de tétraèdres et une couche d'octaèdres. Il en résulte que le réseau hexagonal des atomes d'oxygènes est distordu et qu'il présente une configuration ditrigonale. L'hexagone déformé se compose ainsi de deux triades d'atomes d'oxygène qui ont effectué une rotation de 13° autour d'un axe sensiblement normal au feuillet [3]. Quant au remplacement isomorphe de l'atome de silicium par un atome d'aluminium dans un site tétraédrique, il n'entraîne pas une modification notable de la longueur des liaisons avec les atomes d'oxygène. De ce fait, la

composition chimique moyenne du cation dans le site tétraèdre s'établit *a priori* de manière statistique à $Si_{0,75}Al_{0,25}$ [4].

# III-2- Diagramme de diffraction en mode conventionnel

## III-2-a- Charge de la surface

Le mica est un isolant électrique. Lors d'une expérience de diffraction, le faisceau électronique incident – les électrons primaires – risque de charger sa surface. Cela dépend de l'énergie des électrons primaires, qui fixe le taux d'émission secondaire. En dessous d'une énergie seuil, l'émission secondaire n'est plus suffisante pour compenser l'absorption des électrons du faisceau si bien que la surface se charge négativement [5]. Dans ces conditions, il est impossible de mener une expérience de diffraction. La surface développe un potentiel négatif. Le champ électrique qui en découle ne conserve pas les trajectoires des électrons diffractés. Si l'accumulation des électrons primaires à la surface est trop importante, le faisceau électronique incident est réfléchi avant même d'atteindre la surface. L'énergie seuil est comprise entre 60 et 70 eV si le clivage de la muscovite est effectué sous ultravide [6, 7]. Cependant elle vaut environ 100 eV dans le cas de nos échantillons clivés à l'air. L'augmentation de l'énergie seuil est vraisemblablement due à l'adsorption qui s'opère inévitablement lors du clivage à l'air. Au-dessus de l'énergie seuil, la surface a tendance à se charger positivement. Toutefois elle rétablit sa neutralité en retenant, à l'aide de son potentiel momentanément positif, les électrons secondaires de plus basse énergie. Ainsi, lorsque l'énergie des électrons incidents est suffisante, la surface perd plus d'électrons par émission secondaire qu'elle n'en absorbe. Cette propriété est utilisée pour décharger les surfaces isolantes. Dans le cas particulier de la surface de mica, l'émission secondaire est deux fois plus importante que l'absorption pour une énergie de 1000eV [8].

L'énergie seuil de charge de la surface de mica constitue une limite inférieure pour le choix de l'énergie du faisceau incident. Il existe aussi une limite supérieure. Dans le cadre de la diffraction, seuls les électrons élastiques, c'est-à-dire ceux qui s'échappent de la surface avec l'énergie du faisceau primaire, nous intéressent. Alors que l'émission secondaire augmente quand l'énergie primaire croît, le nombre d'électrons élastiques diminue. Ce phénomène s'explique par l'accroissement de la profondeur de pénétration des électrons primaires avec l'énergie. Le processus de perte d'énergie par collisions en cascade est alors amplifié de sorte que l'émission secondaire augmente. Les électrons primaires qui sont candidats à une

interaction élastique avec la surface se doivent de parcourir une certaine distance dans le cristal, tout en subissant une série de diffusions, chacune d'elles devant s'opérer sans perte d'énergie. Ce processus devient de moins en moins probable à mesure que la profondeur de pénétration augmente. La diminution du nombre d'électrons lorsque l'énergie croît constitue une limite moins abrupte que celle liée à la charge de la surface. Néanmoins, il est difficile de discerner les taches de Bragg au-delà de 200eV sur le diagramme de diffraction d'une surface de muscovite clivée à l'air.

## III-2-b- Description du diagramme

Lorsqu'on choisit l'énergie des électrons lents supérieure à l'énergie seuil de charge de la surface, on observe donc un diagramme de diffraction. Celui représenté sur la *figure III-2-1* a été obtenu pour une énergie de 132eV. On distingue un réseau hexagonal de taches. Cependant, toutes les taches de Bragg n'ont pas la même intensité et on n'observe qu'un seul plan de symétrie. Le diagramme de diffraction n'a donc pas la symétrie hexagonale.

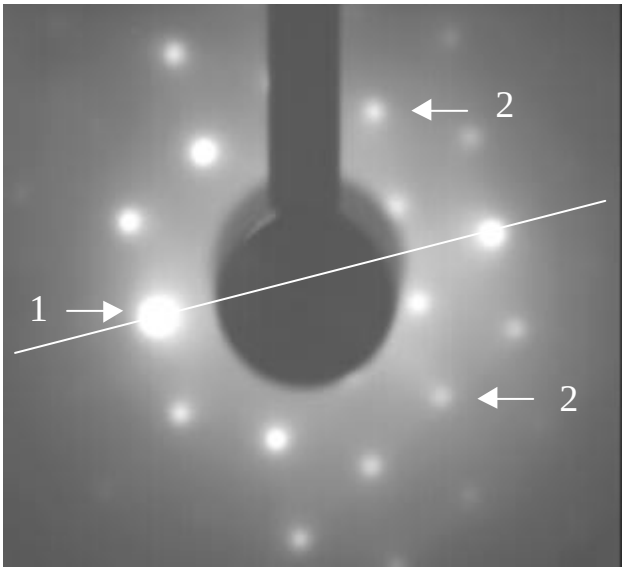



***Figure III-2-1 : Diagramme de diffraction du mica à 132eV.***
*Le plan de symétrie est indiqué par le trait blanc.*

Le diagramme étant obtenu en incidence normale, il représente, à un facteur d'échelle $Rl/2p$ près, le réseau réciproque bidimensionnel de la surface (cf. § I-3-b). Ainsi, la distance *d* entre deux taches de diffraction voisines est directement reliée au paramètre du réseau réciproque *g*. La mesure de la distance *d* donne accès au paramètre *a* du réseau réel *via* la formule (I.3.13) :

$$d = \frac{Rl}{2p} g \qquad \text{(III.2.1)}$$

sachant que *a* et *g* sont liés par l'égalité :

$$g = 2p\,\frac{2}{\sqrt{3}a} \qquad \text{(III.2 .2)}$$

on dérive la relation entre *a* et *d* :

$$a = \frac{2Rl}{\sqrt{3}d} \qquad \text{(III.2.3)}$$

Un deuxième diagramme de diffraction, obtenu pour une énergie de 145eV est représenté sur la *figure III-2-2*. En le comparant avec le précédent, on vérifie que le plan de symétrie est conservé. De plus, on remarque que les intensités des taches de diffraction ont varié les unes par rapport aux autres.

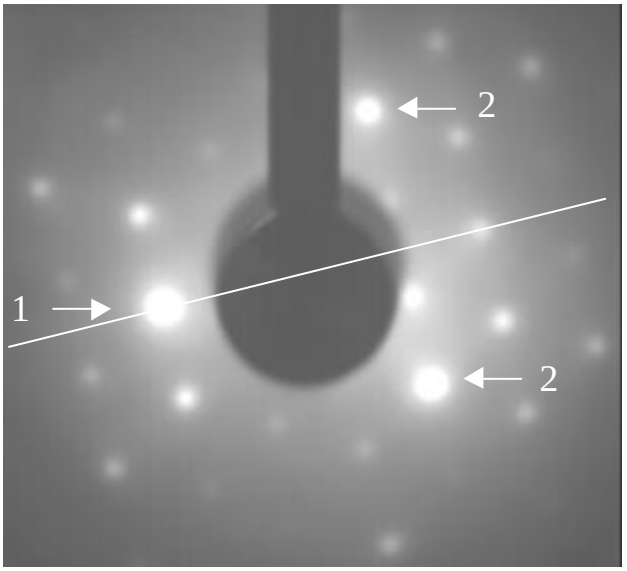



***Figure III-2-2 : Diagramme de diffraction de la muscovite à 145eV.***
*Le plan de symétrie est indiqué par le trait blanc.*

Au paragraphe I-3-e, nous avons montré que les droites du réseau réciproques sont modulées avec la même période, du fait de l'épaisseur finie de la surface. Pour cette raison, les intensités des taches oscillent si nous modifions l'énergie. Comme la sphère d'Ewald n'intercepte pas à la même hauteur les droites du réseau réciproque, les intensités des taches peuvent varier les unes par rapport aux autres. Considérons les trois taches repérées par les flèches blanches sur les *figures III-2-1* et *III-2-2* . Elles sont équidistantes du centre du diagramme, ce qui signifie entre autres que les droites du réseau réciproque auxquelles elles sont associées sont interceptées à la même hauteur par la sphère d'Ewald. Par conséquent, les intensités relatives de ces taches n'ont *a priori* pas de raisons de varier. C'est pourtant ce qu'on observe à l'examen des deux diagrammes de diffraction. L'intensité de la tache 1 ne

varie pas notablement alors que les taches 2 symétriques sont pratiquement éteintes à 132eV et très intenses à 145eV.

## III-2-c- Interprétation

***Variation relative des intensités diffractées***

Dans un premier temps, essayons de comprendre pourquoi les intensités des taches n'évoluent pas de la même manière avec l'énergie. Au paragraphe I-3-d, les conséquences d'une variation de l'énergie sur l'allure du diagramme de diffraction ont été discutées. D'une part, la position des taches est fixée par deux conditions de Laue, une pour chaque dimension de la surface. Si l'énergie varie, les taches s'éloignent ou s'approchent de la tache spéculaire. D'autre part, l'intensité des taches est fixée par une troisième condition de Laue tenant compte d'une troisième dimension : l'épaisseur de la surface. Certes, cette troisième condition de Laue entraîne que les intensités des taches doivent varier avec l'énergie, mais pas de manière relative si les taches sont équidistantes du centre du diagramme. Cependant, les conditions de Laue n'interviennent que dans la fonction d'interférence dans laquelle elles fixent les maxima. Les intensités diffractées dépendent aussi du facteur de structure. Ce dernier, contrairement à la fonction d'interférence, dépend fortement du processus de diffusion multiple qui pourrait être à l'origine de la variation relative des intensités des taches. Toutefois, une explication peut être apportée sans déborder du cadre de la théorie cinématique. Supposons que le cristal vu par les électrons soit différent selon l'énergie choisie. Cette supposition n'a pas de sens dans le cadre de la diffraction des rayons X car un grand volume du cristal est dans leur cas visité – en tout état de cause, un très grand nombre de mailles complètes –, quelle que soit l'énergie. Il en va tout autrement pour les électrons lents. Au paragraphe I-3-a-, on a rappelé que leur profondeur de pénétration dépend de leur énergie, et qu'elle est minimum aux alentours de 50eV. L'épaisseur du cristal visitée par les électrons varie bien en fonction de l'énergie.

En particulier, si les premières couches atomiques, susceptibles d'être sondées, sont structurellement différentes, la symétrie du morceau de cristal visité par les électrons dépendra elle aussi de l'énergie. Deville et coll. ont observé une telle variation de symétrie avec l'énergie sur le diagramme de diffraction d'une surface de phlogopite (autre variété de mica, trioctaédrique et de polytype 1M) [9, 23La symétrie est ternaire de 50 à 160V et il ne reste plus qu'un plan de symétrie pour une énergie supérieure à 160V. La structure de la

phlogopite étant connue, Deville et coll. donnent une estimation de la profondeur de pénétration des électrons lents : elle vaut environ 5Å à 160eV. La structure de la muscovite étant très proche de celle de la phlogopite, nous pouvons utiliser ces données pour interpréter nos diagrammes de diffraction. Ainsi, nous savons qu'à 160eV, la profondeur de pénétration atteint l'épaisseur d'un demi feuillet. Puisque nous avons obtenu des diagrammes pour une énergie comprise entre 100 et 200eV, il faut se rendre à l'évidence que les électrons lents n'ont même pas visité un feuillet entier, et à plus forte raison la maille tridimensionnelle.

Dans le cas de la muscovite, on n'observe qu'un seul et même plan de symétrie quelle que soit l'énergie. Nous en déduisons qu'à mesure que l'énergie augmente, les électrons visitent de nouvelles couches atomiques plus profondes, toutefois celles-ci ne brisent pas la symétrie qui caractérise les couches plus superficielles.

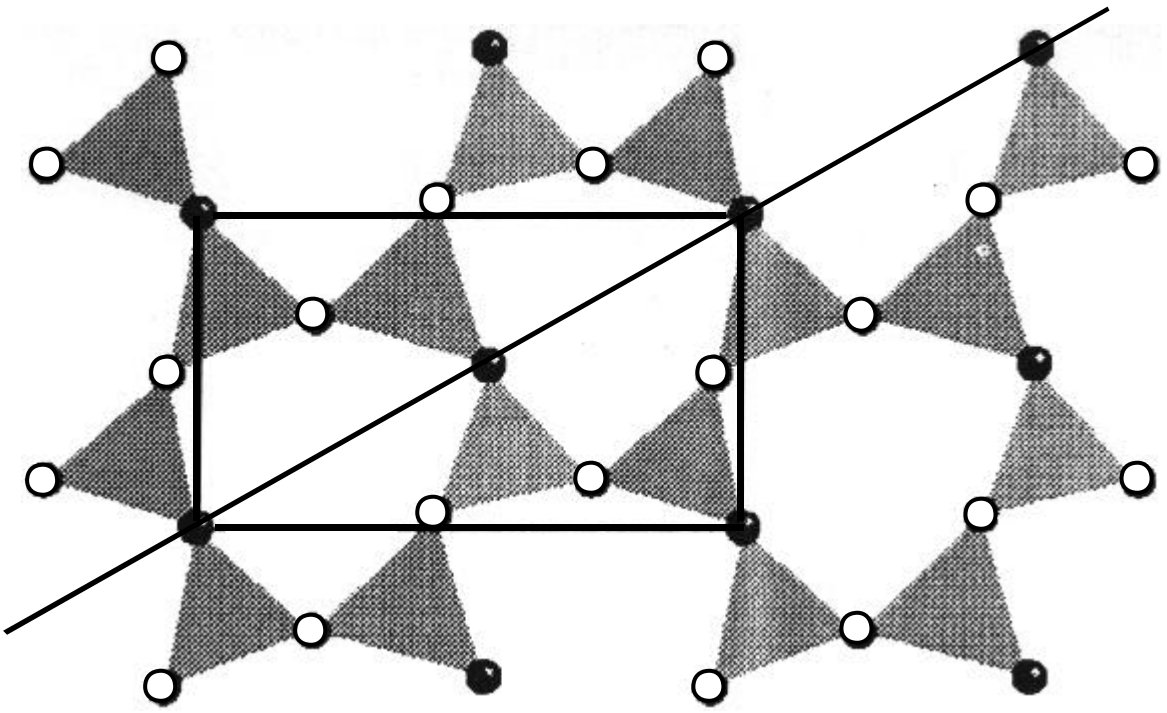


***Figure III-2-3 : Projection orthogonale des oxygènes basaux sur le plan (001).***
*Les atomes d'oxygène sont représentés soit en blanc soit en noir selon le plan auquel ils appartiennent. Le plan de symétrie est perpendiculaire aux directions* $[\bar{3}10]$ *ou* $[3\bar{1}0]$ *selon que l'on observe l'une ou l'autre face issue du clivage.*

***Origine du plan de symétrie du diagramme de diffraction***

Dans la structure idéalisée de Jackson et West [2], les électrons lents doivent atteindre la couche des atomes d'aluminium octaédriques pour que la symétrie hexagonale soit brisée.

Pour ce faire, l'énergie des électrons doit être supérieure à 160 eV. Dans cette situation, le diagramme de diffraction ne possède plus que le plan de symétrie du feuillet. Comme nous l'avons déjà précisé, le diagramme de diffraction ne présente en réalité qu'un seul et même plan de symétrie quelle que soit l'énergie. Ce plan de symétrie est donc nécessairement celui du feuillet. De plus, les tétraèdres qui font partie de la structure de la muscovite sont tous inclinés et la symétrie hexagonale est brisée dès que les électrons atteignent la deuxième couche atomique. En outre, la couche de potassium superficielle, le long de laquelle le clivage a été opéré, est incomplète. Ce point remarquable sera discuté en détail dans la section suivante (III-3). La *figure III-2-3* est une projection orthogonale sur le plan (001) qui montre que le plan de symétrie du feuillet est déjà imposé aux électrons lents par les atomes d'oxygènes basaux. Ces derniers appartiennent en réalité à deux plans distincts, séparés de 0,23Å.

Le seul élément de symétrie de la couche basale est alors un plan qui est perpendiculaire aux directions $[\bar{3}10]$ ou $[3\bar{1}0]$, selon que l'on observe l'une ou l'autre face issue du clivage. Ce plan est aussi le plan de symétrie du feuillet.

## III-2-d- Observation de taches triangulaires

Éventuellement, les taches qui composent le diagramme de diffraction d'une surface fraîchement clivée peuvent être triangulaires. Un exemple est donné sur la *figure III-2-4*.

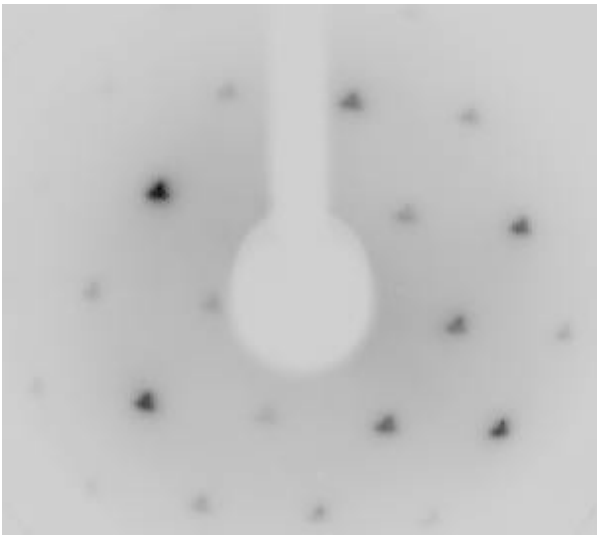


***Figure III-2-4 : Diagramme de diffraction d'une surface de mica clivée à l'air, composé de taches triangulaires***

Cette distorsion a été observée pour la première par Müller et Chang en 1967 [10]. Elle est attribuée à la présence d'un champ dipolaire intense à la surface du mica, résultant du clivage.
Les conditions dans lesquelles le clivage doit être effectué pour obtenir un diagramme de taches triangulaires sont variables selon les auteurs : sous ultravide [10, 11], sous ultravide suivi d'un recuit [12] ou de manière indifférente sous ultravide, à l'air ou sous atmosphère d'argon [13]. Pour notre part, nous avons observé des taches triangulaires sur un seul échantillon clivé à l'air, parmi tous ceux que nous avons étudiés.
Nous reviendrons dans la section III-4 sur les implications physiques de la formation d'un tel champ de dipôles en surface.

## III-3 Diagrammes de diffraction en mode oscillant

Nous abordons maintenant les expériences de diffraction dans le mode oscillant proprement dit, que nous avons développé au cours de notre travail de thèse. Nous allons commencer par présenter les résultats expérimentaux que nous avons obtenus avec la muscovite, notamment la mise en évidence d'une structuration de la surface à l'échelle nanoscopique. Nous détaillerons ensuite dans la section III-4 l'état des connaissances actuelles sur la surface du mica muscovite, avant de revenir dans la section III-5 à nos résultats pour discuter de leurs interprétations possibles, notamment sur les implications de nos résultats concernant le comportement de la couche de potassium à la surface du mica muscovite.

### III-3-a- Conditions de l'expérience

Les conditions dans lesquelles s'est déroulée la mesure sont les suivantes. L'énergie des électrons est fixée à 132eV. Cette valeur est bien supérieure à l'énergie seuil de charge de la surface qui vaut environ 100eV. L'excitation est une tension sinusoïdale d'amplitude 1,4V et de fréquence 0,5Hz, superposée au potentiel de –8,4V du Wehnelt. Le choix de la valeur de cette amplitude sera justifié par la suite. La valeur moyenne du potentiel du Wehnelt est fixée de manière à se placer dans le premier régime du canon à électrons (*figure II-2-3*). On ne peut pas mesurer directement le courant cible puisqu'on travaille sur une surface isolante. Cependant, ses caractéristiques ont fait l'objet d'une étude dont les résultats sont exposés au paragraphe II-2-b-. Dès lors, nous pouvons affirmer que la composante à la fréquence d'excitation $f_{exc}$ du courant cible est en phase avec la modulation du Wehnelt. Son amplitude

$A_{fexc}$ est d'environ 0,3 µA. De plus, les amplitudes $A_{2fexc}$ et $A_{3fexc}$ des composantes à la première et seconde harmoniques de $f_{exc}$ (respectivement), sont négligeables :

$$\frac{A_{2\,fexc}}{A_{fexc}} \approx 0{,}6\% \quad et \quad \frac{A_{3\,fexc}}{A_{fexc}} \approx 0{,}3\%$$

Le temps d'acquisition $T_{acq}$ est de 50s, ce qui correspond à une saisie de 1250 images au total.

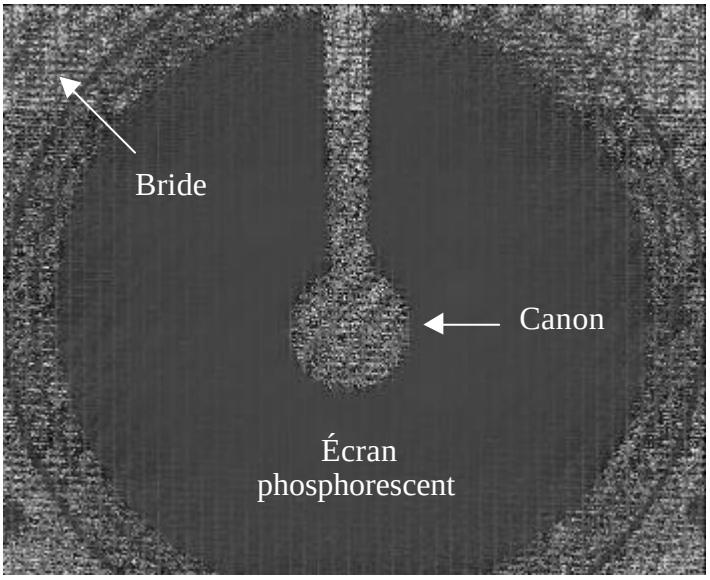



***Figure III-3-1 : Image « phase ».***
*Le bruit de phase permet de distinguer le canon et la bride de l'écran phosphorescent où la phase est constante*

Le résultat d'une expérience de diffraction en mode oscillant est constitué d'une image « moyenne », d'une image « amplitude » et d'une image « phase ». La *figure III-3-1* représente un exemple typique d'image « phase » qu'on obtient en mode oscillant. D'une part, la phase prend n'importe quelle valeur au niveau du canon et de la bride qui entoure l'écran. Ceci s'explique par le fait que ces régions n'émettent aucune lumière. La phase est alors fixée par le bruit. D'autre part, la phase est uniforme sur toute la région qui correspond à l'écran phosphorescent. Cette valeur uniforme s'interprète de la façon suivante. Lors de l'acquisition vidéo, les capteurs CCD intègrent le signal lumineux pendant $T_{CCD}$ = 20ms. Pour être détecté dans l'image « phase », un processus physique doit introduire un temps caractéristique supérieur à $T_{CCD}$. Bien sûr, ce n'est pas le cas de la diffraction.

Selon Pendry [14], on peut en effet évaluer le temps de vie $t$ d'un électron élastique dans un cristal à partir du principe d'incertitude. Sur le spectre en énergie de l'intensité d'une tache de diffraction, les pics ont une largeur à mi-hauteur $\Delta E$ minimum donnée par l'inégalité :

$$\Delta E \cdot t \geq \hbar$$

En pratique, les largeurs à mi-hauteur mesurées sont au moins de l'ordre de quelques électronvolts. La constante de Planck valant $6{,}588.10^{-16}$ eV.s, le temps $t$ est donc de l'ordre de $10^{-16}$ s.

Sur notre échelle de temps, les électrons sont donc diffractés instantanément par la surface : la diffraction n'introduit aucun déphasage. Si l'image «phase » ne fournit aucune information sur le processus physique de la diffraction par l'échantillon d'étude, elle apporte toutefois une garantie du bon déroulement de l'acquisition.

## III-3-b- Des anneaux de diffraction

Un exemple de diagramme de diffraction en mode oscillant, c'est-à-dire une image « amplitude » (voir § II-2-a), est présenté sur la partie -b- de la *figure III-3-2*. À titre de comparaison, l'image moyenne résultant de la même mesure est présentée sur la partie -a- de la *figure III-3-2*.

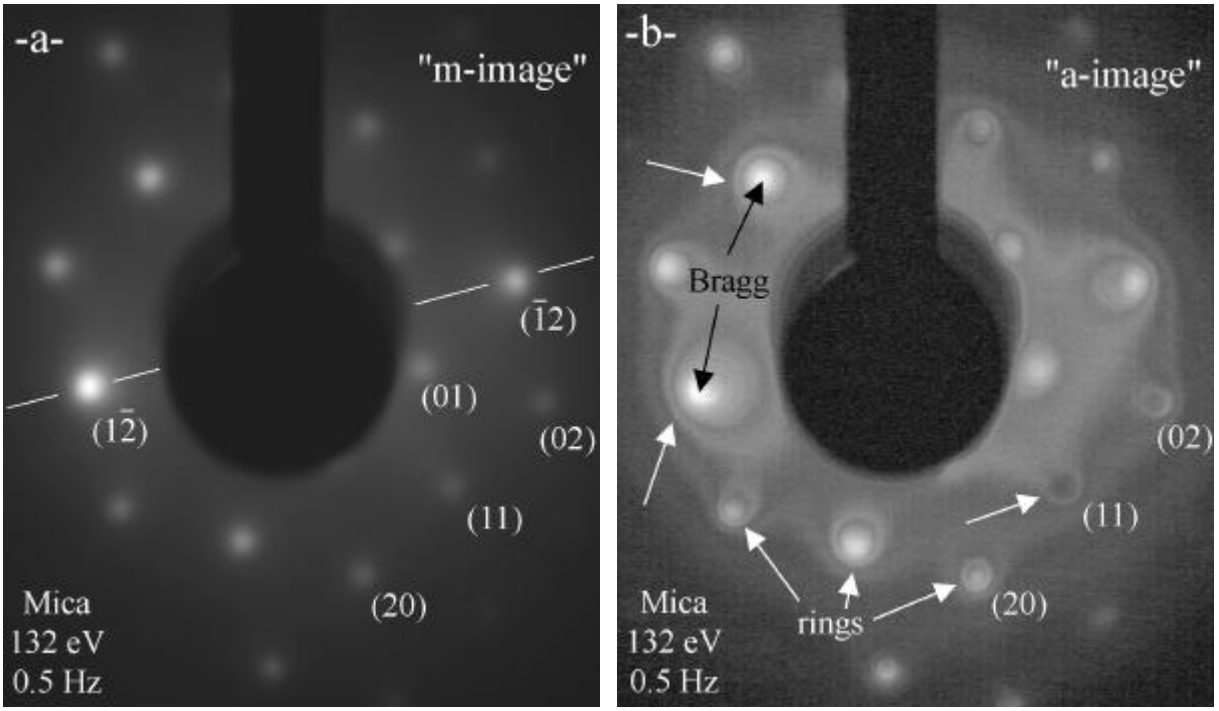



***Figure III-3-2 : Résultats en mode oscillant.***
*L'image amplitude se distingue de l'image moyenne par la richesse de structures qu'elle dévoile [15].*

On constate au premier coup d'œil la différence frappante entre les deux diagrammes. Certes, l'image « amplitude » présente le même réseau de taches que l'image « moyenne ». On retrouve notamment le plan de symétrie. Cependant, l'image « amplitude » dévoile une

richesse de structures dans le fond du diagramme, complètement absente sur l'image « moyenne ». On distingue notamment des petits anneaux – repérés par les flèches blanches – autour de chaque tache. De même, on constate qu'un anneau de grande taille entoure la plupart des taches. Ainsi, le mode oscillant fournit des diagrammes plus riches en information. En particulier, les anneaux ni même aucune surtructure n'avaient jamais été mis en évidence jusqu'alors par des expériences de diffraction d'électrons, sur la surface de mica muscovite.

La présence des anneaux traduit l'existence de périodicités présentant un caractère isotrope. À la surface du mica, des distances se répètent ainsi dans toutes les directions sur la surface. Elles sont reliées aux rayons des anneaux. Ces derniers étant plus petits que la distance entre deux taches voisines, les périodes révélées par la présence des anneaux sont par conséquent supérieures au paramètre de maille de la surface : de 1 à 5 nanomètres.

## III-3-c- Cas de l'extinction d'une tache de Bragg

La *figure III-3-3* présente un agrandissement d'une partie de chaque diagramme de diffraction de la *figure III-3-2*. Une fois encore, on constate au premier coup d'œil la différence frappante entre les deux diagrammes.

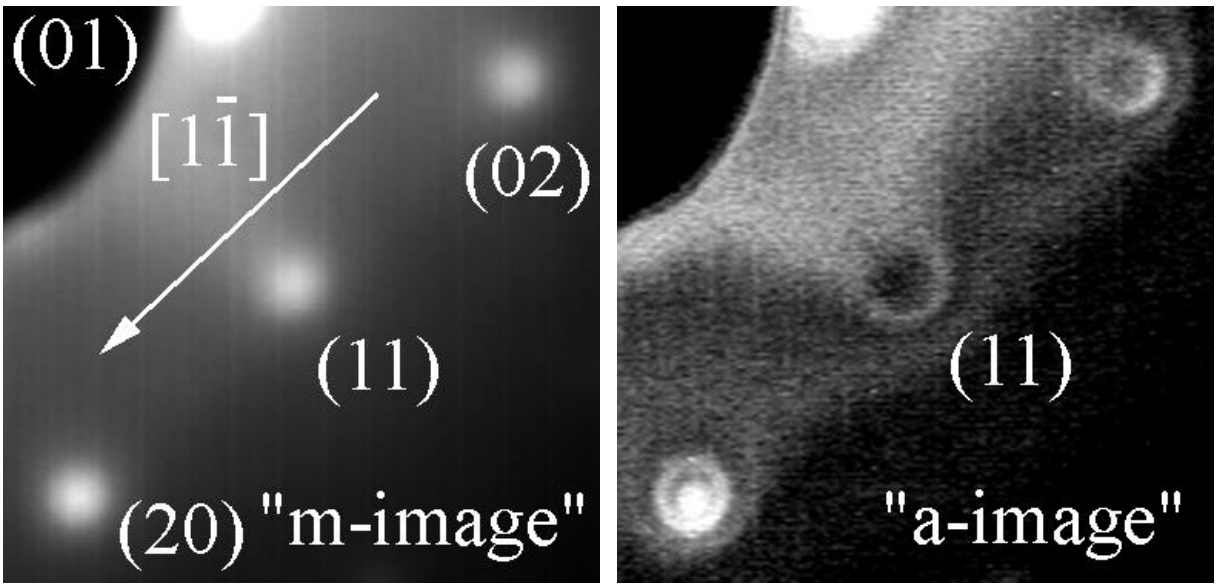



***Figure III-3-3 : Gros plan de la figure III-3-1.***
*Sur l'image «amplitude », la tache (11) est totalement éteinte tandis qu'on la distingue parfaitement sur l'image « moyenne » [15].*

On dénombre quatre taches. Intéressons-nous particulièrement à celle indexée (11). Sur l'image « moyenne », cette tache est peu intense mais on la distingue parfaitement. En

revanche, on constate qu'elle est totalement éteinte sur l'image «amplitude ». Cependant, on distingue nettement un petit anneau de diffraction, centré sur la position où l'on trouve la tache sur l'image « moyenne ».

Nous avons tracé le profil en intensité de la tache (11) suivant la direction $[1\,\bar{1}]$, laquelle est représentée par une flèche sur l'image « moyenne » (« m-image » à gauche). Les deux courbes qui en résultent sont représentées sur la *figure III-3-4*.

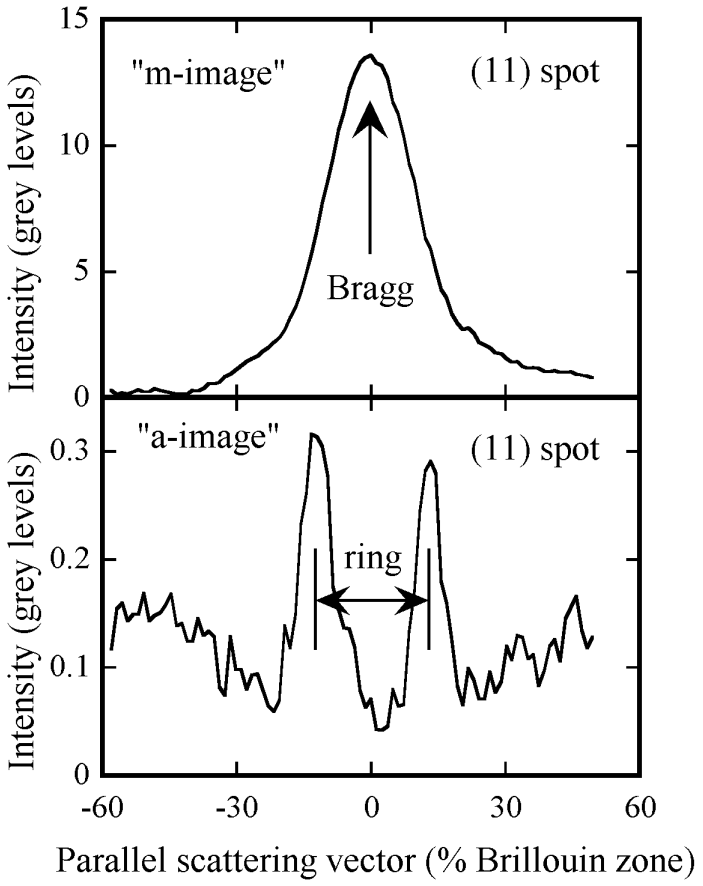



***Figure III-3-4 : Profils de la tache (11).***

*Profils de la tache* (11) *suivant la direction* $[1\,\bar{1}]$ *sur l'image «moyenne » (partie haute) et sur l'image « amplitude » (partie basse) [15].*

En ordonnée, l'intensité diffractée est exprimée en niveau de gris de la caméra vidéo. La valeur de chaque pixel d'une image capturée par la caméra est codée sur un octet. En conséquence, elle peut prendre les $2^8$ valeurs entières comprises entre 0 et 255. Sur l'image, elle est représentée par une couleur allant du noir pour le 0 au blanc pour 255 en passant par des gris de plus en plus clairs. Les images représentées sur les *figures III-3-2* et *III–3-3* sont issues du traitement numérique d'un grand nombre d'images. La valeur de leurs pixels est

toujours comprise entre 0 et 255, suite à une normalisation par rapport au nombre total d'images acquises. Cependant, elle peut prendre des valeurs non-entières. En abscisse, les distances sont normalisées par rapport au paramètre du réseau réciproque. Les deux profils ont été décalés verticalement d'une quantité arbitraire (cela revient à soustraire un fond continu).

En comparant les deux profils, on remarque la différence d'ordre de grandeur de leurs intensités. Celle du doublet de pics qui représente une coupe de l'anneau vaut environ 0,2 niveau de gris. À cette valeur, on doit comparer les 15 niveaux de gris du pic «à peu près éteint » de l'image moyenne. Si l'on devait réunir les deux profils sur le même graphique, le doublet de pics serait contenu dans l'épaisseur du trait du profil « moyen ». Ainsi, la sensibilité du diffractomètre lorsqu'il fonctionne en mode oscillant est démontrée par la petitesse des intensités détectées. Notre mode oscillant ouvre donc des perspectives nouvelles en vue de comprendre les phénomènes intervenant à l'échelle nanoscopique.

Cependant, l'amélioration de la sensibilité du diffractomètre ne permet pas d'expliquer les formes radicalement différentes des profils « moyen » et «amplitude ». Il apparaît que le mode oscillant doit nécessairement posséder une autre propriété qu'une meilleure sensibilité. Pour réaliser une extinction aussi nette d'une tache de Bragg, il faut choisir, à travers le réglage de l'énergie, un vecteur d'onde des électrons incidents qui satisfasse à des conditions d'interférences destructives. Cependant, le faisceau électronique possède une certaine distribution en vecteur d'onde et les conditions d'interférences constructives ne peuvent être satisfaites exactement par tous les électrons en même temps. Ainsi, il est habituellement difficile de réaliser l'extinction complète d'une tache de diffraction avec un dispositif conventionnel.

Dans le cadre des simulations numériques que nous avons présentées au chapitre II, nous avons étudié le comportement des différentes parties du faisceau d'électrons lorsqu'il est soumis à une modulation de la tension du Wehnelt, comme c'est le cas pour les diagrammes de diffraction montrés dans cette section. Le faisceau semble constitué d'une composante principale, qui oscille peu en intensité, et d'une composante oscillante, dont la distribution en vecteur d'onde est beaucoup plus étroite que celle du faisceau conventionnel. Ce serait celle-ci qui expliquerait la qualité de l'extinction obtenue en mode oscillant (*figure III-3-4*).

À la différence d'une simple détection synchrone, qui consiste à réduire le bruit sans pouvoir agir sur la cause du signal, nous aurions donc essentiellement amélioré la qualité de la sonde constituée par notre faisceau d'électrons. La détection synchrone permet simplement de sélectionner dans le diagramme sa partie utile, c'est-à-dire celle qui oscille. Il apparaît donc

qu'il est possible de trouver un jeu de paramètres optimal capable de produire un diagramme de diffraction de haute résolution.

Un autre argument vient confirmer cette interprétation. Il est lié au choix de l'amplitude de l'excitation. D'une part, plus celle-ci est grande, plus le signal à détecter sera important. D'autre part, elle doit être suffisamment petite pour garantir la linéarité de la réponse du diffractomètre. Cependant, tout en respectant les limites qui viennent d'être évoquées, notre choix de l'amplitude de l'excitation est fixé par un troisième critère. En effet, il s'avère que les anneaux que l'on observe sur l'image « amplitude » tendent à se brouiller si l'amplitude de l'excitation est trop élevée, comme le montre la *figure III-3-5*.

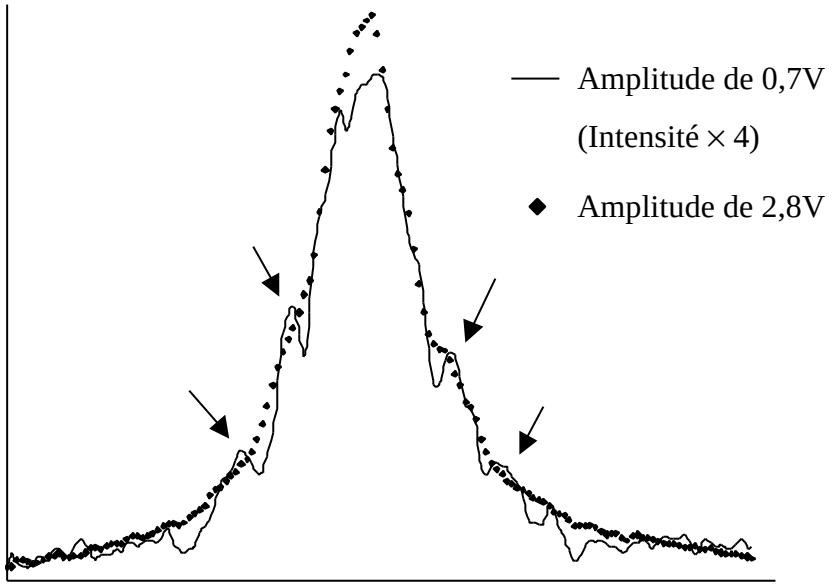



***Figure III-3-5 : Brouillage des anneaux de diffraction.***
*Comparaison entre un profil obtenu pour une amplitude d'excitation de* 0,7 V *(ligne continue) et un autre obtenu pour une amplitude d'excitation de* 2,8 V *(losanges). L'intensité du premier profil a été multipliée par* 4*. Les anneaux, repérés par les flèches sur le graphique, disparaissent d'un profil à l'autre.*

Ainsi, l'observation des anneaux de diffraction est liée à un processus de modulation fine dans le canon à électron. En conclusion, le faisceau « oscillant » constitue une bien meilleure sonde que le faisceau « moyen ».

## III-3-d- Étude de la face (100) du titanate de strontium

En parallèle avec l'étude de la surface de mica muscovite, nous nous intéressons à la face (100) du titanate de strontium : $SrTiO_3$. L'objectif est de caractériser les défauts éventuels à la surface de ce matériau. Il s'agit de comprendre leur influence sur la qualité de la croissance de films minces épitaxiés, notamment dans le cas de films d'oxydes ferroélectriques dont les propriétés physiques (comme la constante diélectrique) dépendent fortement de la rugosité à l'interface. Nous présentons dans ce paragraphe des résultats préliminaires qu'il est intéressant de comparer aux diagrammes obtenus avec la muscovite.

L'échantillon de $SrTiO_3$ a été dopé au nobium pour le rendre légèrement conducteur. Ainsi, nous avons pu obtenir des diagrammes de diffraction pour des énergies aussi basses que 50 eV. Le titanate de strontium cristallise suivant la structure perovskite, représentée sur la *figure III-3-6*. Le paramètre de la maille cubique vaut 3,905 Å.

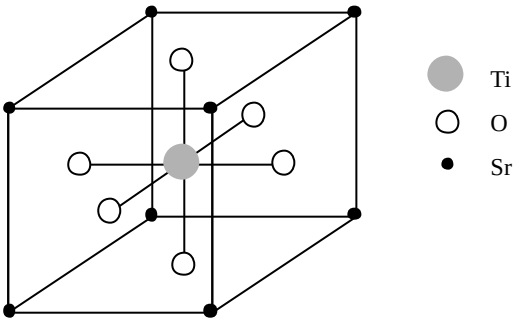



***Figure III-3-6 : Structure perovskite de $SrTiO_3$.***

Avec ce matériau, le mode oscillant n'a révélé aucune structure qui ne figurait déjà sur le diagramme de diffraction en mode classique. La *figure III-3-7* montre ainsi une image « moyenne » et une image «amplitude » qui sont tout à fait comparables. Elles montrent un réseau carré de taches de Bragg.

Les diagrammes sont constitués de taches très fines et n'ont presque pas de fond diffus, ce qui signifie que la surface de titanate de strontium est bien ordonnée. En effet, si l'on fait abstraction de la contribution instrumentale, la largeur du profil d'une tache est inversement proportionnelle à la taille des domaines ordonnés à la surface. De plus, le fond diffus est en partie formé par la diffusion incohérente des électrons lents par les défauts de la surface.

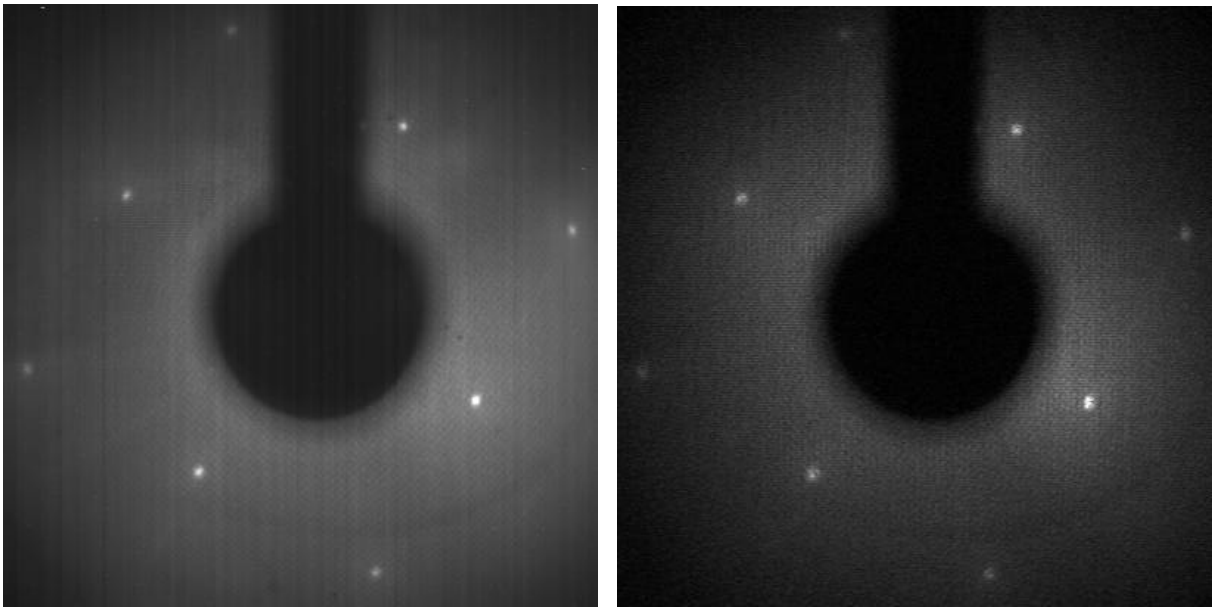


***Figure III-3-7 : Diagrammes de diffraction de $SrTiO_3$ (100).***
*Il n'y a pas de différence notable entre l'image « moyenne » (à gauche) et l'image « amplitude » (à droite). Énergie de 91 eV, tension Wehnelt de -110,6 ± 2,8 V, fréquence de 0,93 Hz.*

Il est intéressant de comparer les images « moyenne » du titanate de strontium et de la muscovite. Elles sont juxtaposées sur la *figure III-3-8*.

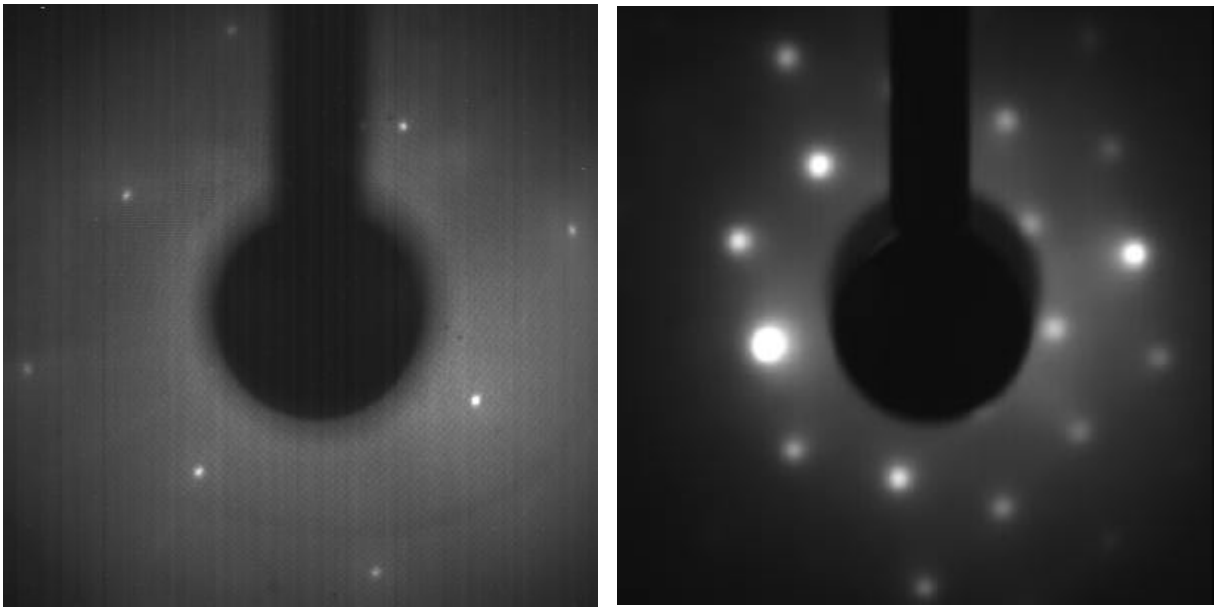


***Figure III-3-8 : Comparaison des diagrammes de $SrTiO_3$ (100) et de la muscovite.***
*Le diagramme de la surface $SrTiO_3$(100) se distingue de celui de la muscovite par la finesse de ces taches et sa quasi-absence de fond. C'est la signature évidente d'une surface beaucoup plus ordonnée.*

Les taches du diagramme de la muscovite sont nettement plus larges que celles du titanate de strontium. En outre, on peut affirmer que cette largeur n'est pas d'origine instrumentale, puisqu'avec le même diffractomètre, nous sommes capable d'obtenir des taches beaucoup plus fines.

L'échantillon de $SrTiO_3$ constitue ainsi une surface « modèle », qui nous permet d'étalonner les performances de notre méthode oscillante. La finesse des pics dans le cas de cette surface est par ailleurs cohérente avec la finesse des anneaux de diffraction qui apparaissent notamment sur la *figure III-3-4*.

Incidemment, l'absence d'anneaux dans le diagramme de diffraction du titanate de strontium signifie au moins deux choses : d'une part la surface que nous avons examinée paraît exempte de défauts, tout du moins du même style que la nanostructuration ou l'auto-organisation manifestée par la surface du mica. D'autre part, nous pouvons écarter l'hypothèse que les anneaux pourraient être le résultat d'un artefact expérimental dans le cas du mica, provenant de l'instrument plutôt que du système physique.

Au contraire, la présence des anneaux peut être corrélée avec l'observation de taches de diffraction de grande largeur dans le cas du mica, ce qui suggère que les anneaux pourraient s'interpréter comme la signature d'une surface moins cristalline que dans le cas du titanate de strontium, et dont les défauts seraient organisés. Avant de discuter ce point, nous allons maintenant préciser l'état des connaissances sur la surface du mica.

# III-4- État des connaissances sur la surface de mica muscovite

## III-4-a- Surface clivée sous ultravide

Les propriétés de la surface de mica sont très largement dictées par les conditions dans lesquelles s'est déroulé le clivage. Pour cette raison, nous allons dans un premier temps nous restreindre au cas d'une surface clivée sous ultravide.

***Que deviennent les ions potassium ?***

La première question que l'on se pose est de savoir ce que sont devenus les atomes de potassium. L'hypothèse que ceux-ci aient quitté la surface n'est pas retenue. En effet, moins de $10^{-4}$ monocouche est perdue durant le clivage, selon des mesures avec un spectromètre de masse quadrupolaire [16]. De plus, des expériences portant sur la force nécessaire pour cliver

le mica montrent que deux faces récemment clivées peuvent se recoller presque complètement [17]. Les atomes de potassium semblent donc bien être répartis sur les deux faces clivées.

En s'appuyant sur des considérations de symétrie, on s'attend à ce que la répartition soit équitable. Par ailleurs, le cas où tous les atomes de potassium résideraient sur une seule face est énergétiquement défavorable [18]. Ceci est confirmé par une analyse par spectroscopie Auger [19]. En effet, le pic Auger est de forme, de position et d'amplitude identiques sur les deux faces. Par ailleurs, des ions $Al^{3+}$ remplacent un quart des ions $Si^{4+}$ dans les sites tétraédriques, ce qui entraîne localement des défauts de charge. Si une demi-couche d'ions potassium reste à la surface après le clivage, elle permet de combler le déficit de charge. Des mesures *in situ* de la charge, réalisées avec un électromètre, montrent en effet que la surface est globalement neutre [20].

Il reste à préciser l'arrangement des atomes de potassium sur chaque face. Supposons que lors du clivage, chaque paire d'atomes de potassium contenue dans une maille se sépare de telle manière que les atomes à la position (0,0) restent sur une face et que les atomes à la position (½, ½) partent avec l'autre face. L'énergie de clivage, c'est-à-dire l'énergie libre de surface, est alors minimale [18]. Sur chaque face, les atomes de potassium forment dans ce cas un réseau rectangulaire et non plus hexagonal. L'hypothèse d'un tel clivage peut se vérifier aisément à l'aide de la diffraction d'électrons lents. On doit observer des taches de diffraction supplémentaires, en plus du réseau hexagonal induit par la couche d'oxygène et d'autres couches plus profondes. Cependant, le diagramme de diffraction de la surface muscovite ne laisse apparaître que le réseau hexagonal de taches (*figure III-3-1*). En fait, cela n'a rien de surprenant. Pour obtenir un arrangement ordonné des atomes de potassium sur chaque face, le clivage doit s'opérer d'une manière infiniment lente. Dans la réalité, la vitesse finie à laquelle s'effectue le clivage s'accompagne d'un apport d'énergie plus grand que le strict nécessaire, si bien que l'énergie libre de surface n'est plus minimale. De ce fait, du désordre est introduit. En particulier, la situation où localement tous les atomes de potassium restent sur une face est possible. Ceci est confirmé par l'expérience de Deryagin et Metsik. Ils montrent par des méthodes électrométriques que la surface de mica est une mosaïque électrostatique de domaines, dont l'aire moyenne est d'environ $1mm^2$ et dont la densité de charge varie de manière algébrique [21].

En résumé, il semble que les atomes de potassium se répartissent équitablement sur les deux faces clivées. Ils ne forment pas une structure ordonnée à maille rectangulaire qui

minimiserait l'énergie de clivage. Au contraire, la surface de mica serait composée de grands domaines dans lesquels le potassium se trouverait soit en excès soit en défaut.

***Dégagement gazeux durant le clivage***

Pendant le clivage, on observe une légère augmentation de la pression dans l'enceinte ultravide. En particulier, un dégagement d'eau a été mis en évidence [22].

***Accumulation de charge à la surface fraîchement clivée.***

Müller et Chang observent que si le faisceau d'électrons lents est envoyé sur le mica fraîchement clivé sous ultravide et à température ambiante, la surface se charge et peut atteindre un potentiel supérieur à 1kV [16]. Elle garde sa charge plusieurs minutes après l'extinction du faisceau. De plus, elle se décharge rapidement et perd définitivement son aptitude à se recharger si elle est chauffée légèrement ou si elle est bombardée par un faisceau de 1,5keV pendant quelques secondes. Sinon la surface se décharge d'elle-même en une heure environ [23]. Müller et Chang montrent que les conditions durant le clivage déterminent si la surface peut se charger ou non. Ils proposent que les contraintes mises en jeu lors du clivage créent des pièges à électrons (dont la densité doit dépasser $10^{-4}$ monocouche). Ces contraintes sont relaxées quand le cristal est chauffé, éliminant ainsi les pièges et libérant les électrons dans la bande de conduction ou hors du cristal. Si une surface initialement chargée est déchargée en un point sur la surface, cette région se propage rapidement de sorte que la surface entière se décharge en une seconde environ. Ceci peut aussi s'expliquer comme le résultat de la relaxation des contraintes dues aux champs intenses entre les régions chargées et les régions déchargées. Le mécanisme de décharge par la relaxation des contraintes explique aussi pourquoi les pièges disparaissent définitivement une fois la surface déchargée. En présence de gaz ( P > 10 Torr), les forces électriques intenses créées lors du clivage dissipent leur énergie ou sont neutralisées avant que les pièges ne soient créés.

***Dipôles électriques en surface***

Considérons à nouveau la structure du mica. Des ions $Al^{3+}$ remplacent un quart des ions $Si^{4+}$ dans les sites tétraédriques de la troisième couche (cf. *figure III-1-2* et *III-1-3* ) et entraînent localement un défaut de charge. La demi-couche d'ions potassium, qui reste à la surface après le clivage, est disponible pour combler le déficit de charge. La surface est donc globalement neutre. Cependant, il existe une distribution de dipôles formés par l'ion $K^+$ et le tétraèdre

ionique $AlO_4^-$. Ces dipôles créent un champ électrique possédant une composante parallèle à la surface qui est non nulle. Étant donné la symétrie quasi ternaire de la surface de la muscovite, il existe trois orientations privilégiées pour les domaines dipolaires, s'obtenant par rotations successives de 120°. L'existence de ces types de domaines est à l'origine de la déviation des faisceaux électroniques, incident et diffractés, dans trois directions de l'espace. C'est pour cette raison que les taches de diffraction peuvent prendre une forme triangulaire (voir par exemple le §III-2-4). L'angle de déviation ne dépend pas de la taille des domaines [16]. Il peut s'écrire :

$$a = \frac{e^2}{4p e_0 E a} \qquad \text{(radian)} \qquad \text{(III.4)}$$

où $E$(eV) est l'énergie des électrons et $a$(m) est le paramètre du réseau. Par contre, l'amplitude du champ électrique produit par un domaine de dipôles diminue à mesure que la taille augmente. Ainsi, c'est le plus petit domaine qui est responsable de la déviation du faisceau. Si la distribution des dipôles dans les domaines est très homogène, on s'attend donc à observer trois petites taches bien séparées. Dans le cas contraire, on obtient une grosse tache triangulaire. De plus, il est possible de n'observer que seulement un ou deux types de domaines dipolaires. On obtient alors une seule ou deux petites taches rondes, respectivement.

On peut aussi modifier la distribution dipolaire dans les domaines ainsi que leur taille en irradiant la surface par un faisceau laser [24, 25]. La « fluence » (la quantité totale de photons reçus par l'échantillon) doit cependant être nettement inférieure au seuil d'ablation macroscopique, pour éventuellement changer la structure du cristal sans pour autant la détruite. Après l'irradiation, la structure hexagonale se conserve, mais la forme de la tache de diffraction peut considérablement évoluer : les triplets de taches se transforment habituellement en doublets plus intenses et mieux résolus.

Le laser provoque l'ablation des impuretés dont l'énergie de liaison est basse. De plus, les ions potassium sont sélectivement désorbés. Le faisceau laser est polarisé linéairement en champ électrique. La probabilité de désorption est maximale dans la direction du champ. Après irradiation, les dipôles restant à la surface sont orientés perpendiculairement à cette direction.

On transforme les taches triangulaires de manière irréversible en taches rondes en bombardant la surface avec un faisceau d'électrons énergétiques (1keV). Soit les dipôles ont été neutralisés, soit les atomes de potassium ont été désorbés de la surface.

## III-4-b- Surface clivée à l'air

***Diagramme de diffraction***

Contrairement à la surface clivée sous ultravide, la surface clivée à l'air produit un diagramme de diffraction peu intense et peu contrasté [7, 23]. Un recuit de la surface jusqu'à une température de 700K n'améliore pas le diagramme. L'auteur incrimine l'adsorbat [7]. Müller et Chang n'observent jamais de taches triangulaires sur une surface clivée à l'air. De plus, le diagramme se détériore et les taches se noient dans le fond diffus en quelques jours. Au contraire, une surface clivée sous une pression inférieure à 10 Torr produit un diagramme qui reste inchangé pendant des semaines. Les auteurs n'expliquent pas ce phénomène.

***Adsorption***

L'étude chimique de la surface de mica clivée à l'air, menée par spectroscopie des électrons Auger, montre que l'impureté principale est le carbone [8]. Cependant, le clivage sous une atmosphère de $CO_2$, de CO ou de $CH_4$ fournit une surface non contaminée. L'hypothèse avancée est qu'un agent liant, probablement $H_2O$, permet l'adsorption de composés carbonés sur la surface du mica. Un traitement thermique ultérieur entraîne la désorption des atomes de potassium.

Une autre étude chimique, par spectrométrie de masse d'ions secondaires, confirme la contamination de la surface de mica clivée à l'air par des composés carbonés [26]. Il est montré par ailleurs que les impuretés ne sont pas éliminées en chauffant la surface sous ultravide à 400°C et 600°C pendant une heure et demie. La décomposition de la muscovite s'opère vers les 700°C, tandis qu'au-dessus de 450°C de l'eau est libérée par déhydroxylation [27]).

Cependant, l'hypothèse que le carbone soit l'adsorbat principal est infirmée par plusieurs faits expérimentaux. D'une part, son adsorption nécessite, comme nous venons de le dire, un agent liant. D'autre part, l'adsorption d'eau est à l'origine de la baisse de l'énergie de clivage : elle passe de quelques milliers de $mJ.m^{-2}$, mesurée en ultravide, à environ 500 $mJ.m^{-2}$, mesurée à l'air [28]. Enfin, la condensation de l'eau a été visualisée par SPFM (Scanning Polarization Force Microscopy) sous la forme d'un film mince bidimensionnel à la surface du mica [29, 30]. Dans une publication ultérieure, les auteurs invoquent les problèmes rencontrés pour obtenir des images d'une surface de mica dans un environnement sec, c'est-à-dire pour une humidité relative inférieure à 20% [31]. En effet, la surface maintient un potentiel

relativement élevé – supérieur à 10V – pendant des heures. Sous ultravide, la décharge prend plus de 24h. Par contre, le potentiel de surface dû à cette charge électrostatique se réduit en quelques secondes à une valeur presque nulle – moins de 0,5V – pour une humidité relative supérieure de 20 à 30%. Les auteurs attribuent ce fort potentiel en partie à un déséquilibre de charges qui pourrait s'expliquer par une perte en ions potassium ou par un partage inéquitable de ces ions entre les deux faces clivées. La décharge rapide en milieu humide serait le fait de la mobilité accrue des ions hydratés en surface. En conclusion, il semble que l'adsorbat principal de la surface de mica muscovite soit l'eau.

***Mobilité à la surface du mica***

Le contraste des images obtenues en SPFM est attribué à un changement de mobilité ionique suite à l'hydratation [29,30]. Un calcul de constantes diélectrique confirme cette interprétation : la polarisabilité statique de la structure de l'eau seule n'est pas suffisante pour expliquer la forte augmentation de la polarisation suite à l'hydratation [32].

***Structure de l'eau à la surface***

À l'aide de calcul, Odelius et coll. ont simulé l'adsorption d'une molécule d'eau sur la surface du mica muscovite. Ils montrent que l'adsorption dissociative, au cours de laquelle un groupe hydroxyle « solvate » un atome de potassium et le proton restant s'attache à un oxygène basal acide, est défavorable comparée à l'adsorption moléculaire [32]. Dans le plan basal, les atomes d'oxygène forment des hexagones déformés. Le site d'adsorption le plus favorable est l'un de ces atomes d'oxygène, un atome de potassium résidant au centre de l'hexagone. Ainsi, une liaison hydrogène est formée avec l'atome d'oxygène et l'ion potassium est partiellement solvaté.

Expérimentalement, la condensation de l'eau sur la muscovite a été suivie par SPFM [30]. Jusqu'à 25% d'humidité relative, un film d'eau croît en formant des clusters bidimensionnels de plusieurs centaines de nm de diamètre (phase I). Au-dessus de 25% d'humidité relative, une autre phase apparaît (phase II) formant de grands îlots bidimensionnels dont la forme géométrique est en épitaxie avec le réseau du mica. La croissance de la deuxième phase est complétée pour 45% d'humidité relative. Les auteurs proposent que l'eau solvate les ions potassium dans la phase I. Une fois la phase I complétée, on assiste à une augmentation de liaisons hydrogènes débouchant sur une structure ordonnée (phase II) avec une relation d'épitaxie angulaire avec le réseau de la muscovite. Les domaines se présentent souvent sous

une forme polygonale, les bords faisant des angles de 60 ou 120°, ce qui semble indiquer une structure cristalline. De plus, les bords sont préférentiellement alignés avec les axes cristallographiques principaux du mica [33]). La constante diélectrique de la phase II est plus petite que la phase I. La contribution majeure à la force de polarisation provient de la mobilité ionique de surface. Donc, la mobilité ionique serait plus petite dans la phase II.

Odelius et coll. montrent que pour un taux de couverture d'une monocouche, l'eau se condense en une structure bidimensionnelle proche de celle de la glace, dénotée «glace-2D» dans laquelle toutes les liaisons hydrogène possibles sont formées [32]. Cette structure est stable pour des températures aussi grandes que 300K. Elle est proposée comme candidate pour la structure détectée en SPFM sur la muscovite hydratée à température ambiante [30]. Les auteurs précisent que la stabilité de la structure glace-2D, à température ambiante et à humidité finie, est probablement due aux hautes barrières de diffusion de l'eau à la surface produites par les sites de forte adsorption que constituent les oxygènes basaux.

L'analyse des modes d'élongation de la liaison O-D dans le spectre SFG de $D_2O$ sur la muscovite indique qu'à mesure que l'humidité relative croît, la structure de la submonocouche d'eau évolue vers un réseau plus ordonné de liaisons hydrogènes [34]. Le spectre SFG indique que jusqu'à 20% d'humidité relative, le taux de couverture de l'eau est bien inférieur à une monocouche et que les molécules d'eau ne forment pas une structure bien ordonnée. Le spectre SFG suggère que le taux de couverture d'une monocouche est atteint à environ 90% d'humidité relative. Il semble alors que le film d'eau, sans aucun groupe O-D pendant, ait la structure glace-2D en accord avec les simulations de dynamique moléculaire [32].

***Images de la surface par AFM***

Les images (de résolution moléculaire) obtenues en microscopie à force atomique sont divisées en deux types [35]. Le premier type montre clairement l'arrangement hexagonal des tétraèdres $SiO_4$. Le deuxième type montre un réseau hexagonal de taches séparées par une distance d'environ 5,3 Å. Pour expliquer le deuxième type d'images, deux interprétations ont été proposées. On visualise soit les oxygènes basaux soit les ions potassium. Cependant, cette dernière interprétation est remise en question puisqu'il a été observé que lors du balayage de la surface, la pointe pousse les ions potassium hors des centres des hexagones formés par les oxygènes basaux, ou encore que les ions potassium sont libérés dans la solution si le balayage est opéré dans l'eau.

En outre, l'eau à la surface du mica n'est pas décelée par l'AFM en mode «contact », à cause de l'action du mouillage et de la capillarité [30, 36].
Une marche d'une hauteur de 1 Å est observée à la suite du clivage à l'air. Elle disparaît après quelques minutes. Les auteurs attribuent cette marche à la frontière d'un domaine d'ions potassium [36].

## III-5- Discussion de nos résultats expérimentaux

Maintenant que nous avons passé en revue l'état des connaissances à propos de la surface du mica muscovite, nous sommes en mesure de revenir sur nos résultats expérimentaux obtenus avec notre mode oscillant pour en discuter les interprétations possibles, notamment en terme de nanostructuration des atomes de surface.

### III-5-a- Absence de mise en ordre à la surface du mica muscovite ?

Comme nous l'avons vu en détail dans la section précédente, les expériences de diffraction d'électrons lents conventionnelle antérieures à notre travail n'ont montré aucune évidence de mise en ordre des atomes de potassium à la surface du mica muscovite clivée sous ultravide. En revanche, des distributions dipolaires ordonnées ont parfois été constatées, caractérisées par l'apparition de taches de diffraction de forme triangulaire. Ce phénomène est attribué à la présence en surface de dipôles électriques, formés par les ions potassium et les atomes d'aluminium qui remplacent un quart des atomes de silicium dans les sites tétraédriques. Il arrive que les taches triangulaires se résolvent en trois petites taches distinctes, ce qui signifie une distribution piquée du moment associé aux domaines dipolaires. Dans ces domaines, les ions potassium seraient tous positionnés de la même manière relativement aux atomes d'aluminium tétraédriques. Ces derniers sont *a priori* répartis au hasard dans les sites tétraédriques. Ainsi, le fait que les ions potassium seraient spatialement corrélés avec les atomes d'aluminium tétraédriques n'est pas en contradiction avec le fait qu'ils ne soient pas ordonnés.
Le diagramme de diffraction de la surface de mica muscovite est moins intense et de contraste plus faible si le clivage est effectué à l'air plutôt qu'en ultravide. Ceci résulte vraisemblablement de la diffusion incohérente des électrons lents par les espèces adsorbées lors du clivage, principalement de l'eau et des composés carbonés. De plus, l'observation de

taches de formes triangulaires est loin d'être aussi systématique que dans le cas d'un clivage sous ultravide. Pour notre part, nous n'avons observé des taches triangulaires que sur un seul échantillon, parmi tous ceux que nous avons étudiés. Dans la section précédente, nous avons mentionné les problèmes rencontrés pour obtenir une image SPFM de la surface de la muscovite dans un environnement sec. Dans ces conditions, la surface maintient un potentiel trop grand pour permettre l'utilisation du microscope. Cependant, une humidité relative plus élevée annule ce potentiel en quelques secondes. Dès lors, on peut émettre l'hypothèse qu'une humidité relative assez élevée de l'air influence fortement la distribution dipolaire de la surface. La formation d'une coquille d'hydratation autour des ions potassium devrait fortement décroître leur interaction électrostatique avec le substrat, abaissant ainsi les barrières d'activation pour la diffusion de surface. D'ailleurs, l'hydratation qui augmente la mobilité ionique en surface est un fait que nous avons rapporté dans la section précédente. Ainsi les ions potassium, devenus plus mobiles, perdraient leur corrélation spatiale avec les atomes d'aluminium tétraédriques, et du même coup les taches de diffraction ne seraient plus de forme triangulaire. L'humidité relative est un paramètre que nous n'avons pas contrôlé lors de la préparation de nos échantillons. Toutefois, il est possible qu'à une occasion unique, nous ayons clivé notre échantillon sous une atmosphère suffisamment sèche de sorte que nous avons observé un diagramme de taches triangulaires. Quoi qu'il en soit, si les ions potassium ont acquis plus de mobilité à la surface, rien dans la littérature n'indique une mise en ordre quelconque de la couche superficielle de la muscovite.

## III-5-b- Interprétation de nos résultats en termes de nanostructuration

Cependant, l'utilisation de notre diffractomètre en mode oscillant a permis pour la première fois de révéler des structures dans le diagramme d'une surface de mica muscovite clivée à l'air. Ces structures, qui se superposent au réseau de taches du substrat, indiquent une mise en ordre des défauts à l'échelle du nanomètre.

En premier lieu, il convient de rappeler que la présence des anneaux traduit l'existence de périodicités présentant un caractère isotrope (cf. § III-3-b). En second lieu, les distances caractéristiques dans l'espace réel sont de l'ordre de 1 à 5 nanomètres. La présence de ces anneaux de diffraction peut être interprétée d'au moins deux manières possibles. Comme nous allons le montrer, on peut invoquer la présence en surface de structures en épitaxie, c'est-à-dire concernant des atomes occupant les sites cristallins du cristal tridimensionnel. Alternativement, on peut supposer que les atomes de surface – notamment les potassium –

sont disposés sous forme de structures désordonnées, sans relation d'épitaxie avec le substrat cristallin.

***Structure en épitaxie***

Dans le cadre de la première hypothèse, les atomes de potassium et les éléments adsorbés lors du processus de clivage formeraient une structure en épitaxie sur le substrat, dont la couche de surface est composée des atomes d'oxygène basaux. La présence des anneaux de diffraction impliquerait alors que ces adsorbats forment des îlots de taille régulière ou bien des îlots séparés par des distances régulières (cf. §I-3-f). Des anneaux similaires, centrés sur les taches de diffraction, ont été observés pour la première fois par Henzler et coll. en 1979 [37], alors qu'ils étudiaient la croissance du tungstène sur lui-même (face (110)).

Les profils des taches de diffraction associées à des structures en épitaxie varient avec l'énergie des électrons lents d'une manière particulière. En effet, si les différentes couches atomiques visitées par les électrons lents interfèrent *en phase* les unes avec les autres, les profils des taches de diffraction seront identiques à ceux obtenus dans le cas d'une surface parfaitement plane. Pour être sensible au relief de la surface, il faut choisir une énergie pour laquelle les couches atomiques interfèrent *en antiphase*. Dans ce cas, la présence de défauts topologiques rend incomplet le processus d'interférences destructives. Le profil des taches obtenues présente alors les périodicités caractéristiques de ces défauts. De plus, une condition d'antiphase optimise la sensibilité des électrons lents à la surface puisque la contribution des couches profondes à la diffraction est annulée.

À notre connaissance, plusieurs anneaux concentriques autour d'une même tache n'ont jamais été observés sur des diagrammes de diffraction de structures en épitaxie. Leur présence peut être due à des ordres de diffraction supérieurs. Cependant, cela suppose que l'arrangement soit très régulier car pour un arrangement moins régulier, les anneaux d'ordres supérieurs disparaîtraient rapidement [37]. Une autre interprétation serait qu'il existe plusieurs périodes isotropes.

***Couche désordonnée***

Dans le cadre de la deuxième hypothèse, on suppose que les atomes de potassium et les éléments adsorbés lors du processus de clivage ne formeraient pas de structure ordonnée à longue distance. Dès lors, le rapprochement peut être tenté entre les anneaux observés sur la surface de mica et ceux généralement obtenus quand l'échantillon est un solide amorphe ou

un liquide. Les rayons des anneaux sont alors les réciproques des distances entre premiers voisins, qui doivent être relativement bien définies.

Cependant, le problème se pose quant à l'interprétation de la position des anneaux qui entourent chaque tache. Le diagramme de diffraction est la superposition du réseau réciproque du substrat et de celui de la structure désordonnée. D'une part, on doit observer le réseau hexagonal de taches associé au substrat. D'autre part, on pourrait s'attendre à ce que les anneaux de diffraction de la structure désordonnée soient tous centrés sur la tache spéculaire. En fait, cette affirmation est valable dans le cadre de la diffraction des rayons X mais pas dans celui de la diffraction des électrons. Celle-ci se distingue notamment par l'importance du processus de diffraction multiple. La diffraction du faisceau incident par le substrat donne naissance à une collection de faisceaux diffractés qui à leur tour sont diffractés par la structure désordonnée. La diffraction multiple permet la combinaison de vecteurs d'onde appartenant aux réseaux réciproques respectifs du substrat et de la structure désordonnée, ce qui n'est pas prévu dans le cadre de la théorie cinématique. En résumé, le fait que les anneaux entourent chaque tache de diffraction peut s'interpréter comme un effet de diffraction multiple dans le cas d'une couche désordonnée.

En outre l'évolution des profils de taches avec l'énergie se distingue de celle suivie par les structures en épitaxie. Si la structure désordonnée se limite à une monocouche, elle ne peut être la cause d'une modulation de l'intensité diffractée avec l'énergie. En conséquence, les anneaux issus de la diffraction multiple devraient présenter la même évolution avec l'énergie que les taches de diffraction qu'ils entourent.

L'apparition d'une phase d'anneaux – souvent dénotée « phase fluide » – est un trait général des surfaces métalliques sur lesquelles des métaux alcalins sont déposés avec un faible taux de couverture [38]. On peut citer en particulier K sur Ni(111) [39].

***Quelle situation pour le mica muscovite ?***

Nos résultats semblent pouvoir être expliqués par l'une et l'autre de ces hypothèses. En effet, l'intensité des anneaux évolue avec l'énergie incidente de plusieurs façons, selon les anneaux que l'on considère.

Par exemple, il peut arriver que pour une tache donnée, l'anneau le plus central soit d'intensité maximale lorsque la tache de diffraction est éteinte (condition d' « antiphase »), alors que l'anneau externe soit intense lorsque la tache est exaltée (condition « en phase »), et réciproquement. La *figure III-5-1* montre ainsi une série de profils d'intensité de la tache (11) (indiquée sur la *figure III-3-3*), pour quatre énergies différentes : 132, 145, 164 et 194 eV.

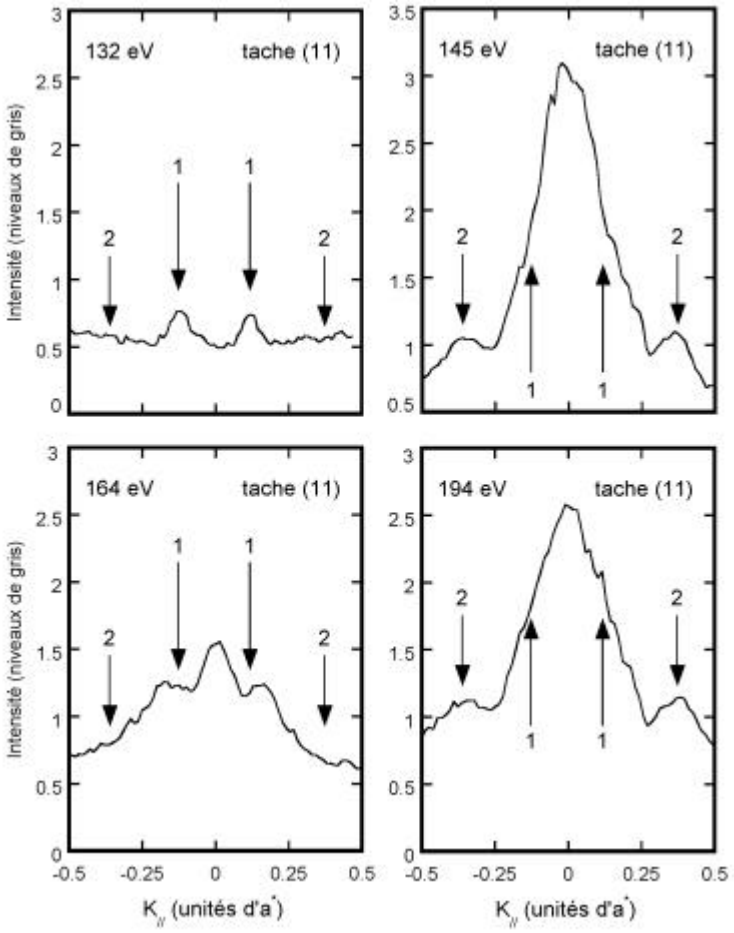



***Figure III-5-1 : Quatre profils d'intensité d'une tache de diffraction du mica.***
*La tache de diffraction considérée est la tache (11), sélectionnée sur la* figure III-3-3*. Le profil « amplitude » de la* figure III-3-4 *est reproduit en haut à gauche. Les flèches indiquent les positions de deux familles d'anneaux,numérotées « 1 » et « 2 », dont l'évolution avec l'énergie est opposée. De gauche à droite et de haut en bas : E=132, 145, 164 et 194 eV. L'unité des abcisses est le paramètre de la maille réciproque.*

On constate que l'anneau le plus central (noté « 1 ») présente une évolution en énergie caractéristique d'une structure de surface en épitaxie (1ère hypothèse) : son intensité est maximale en condition « d'antiphase » (profils de gauche), et minimale en condition « en phase » (à droite). L'anneau le plus externe (noté «2 ») présente quant à lui une évolution en énergie caractéristique d'une structure désordonnée (2ème hypothèse), à l'opposé de la précédente.

On peut tirer plusieurs conclusions de nos résultats expérimentaux.

- Tout d'abord, il s'agit de la première observation d'anneaux de diffraction dans le cas du mica.
- Il s'agit à notre connaissance de la première observation de deux séries d'anneaux centrés sur des taches de Bragg.

- Le comportement en énergie de l'anneau de type « 1 » suggère que les objets diffractants sont en situation d'épitaxie. On peut penser qu'il s'agit des atomes de potassium de la couche de surface. Ceci signifierait qu'il existe à la surface du mica des régions où les atomes de potassium se trouvent rassemblés dans des zones de plus grande densité – des « îlots » –.
- Le fait que les anneaux de type « 1 » soient très fins signifie que les îlots sont caractérisés par une période bien définie.
- Leur période correspondante dans l'espace réel est d'environ huit paramètres de maille (4,2 nm).
- À ce stade, il est délicat de trancher entre deux situations : soit ces îlots sont de taille définie, soit ils sont espacés régulièrement (voir le §I-3-f).
- Le comportement en énergie de l'anneau « 2 » est de type « désordonné ».
- La période dans l'espace réel est de 2,7 paramètres de maille. Ceci suggère une répartition aléatoire des atomes de potassium avec une distance moyenne intersite d'environ 1,4 nm.
- Les anneaux de type « 2 » sont plus larges que ceux du type « 1 ». On peut le comprendre dans l'hypothèse d'une répartition « désordonnée » des potassium : la distance entre premiers voisins ne serait pas parfaitement définie. Cette répartition aléatoire cadre bien avec l'absence de nouvelles taches de diffraction correspondant à une surstructure à maille rectangulaire, que l'on s'attendrait à observer si le clivage était effectué de manière à minimiser l'énergie de surface (voir à ce propos le §III-4-a).
- On note enfin que ces deux distances caractéristiques sont dans un rapport très proche de trois.

L'interprétation des anneaux de type « 2 » en termes de couches désordonnées pose un problème en termes de désordre du type « amorphe ». Les distances caractéristiques entre potassium premier voisins semblent en effet un peu trop grande pour correspondre à un matériau amorphe (1,4 nm). Cependant, des expériences de diffraction d'électrons lents dans le système K/Ni(111) ont mis en évidence des anneaux de diffraction, que les auteurs attribuent à une phase amorphe [39]. Dans ce système, les distances premiers voisins dépassent pourtant le nanomètre aux faibles taux de couverture de potassium.

Ces considérations nous permettent de proposer l'interprétation suivante. La surface du mica clivée à l'air serait auto-organisée. Au cours du clivage, une nanostructuration apparaîtrait

spontanément. Des îlots de taille bien définie – environ 4,2 nm –, sont constitués d'un arrangement dense d'atomes de potassium en épitaxie (cf. *figure III-5-2*).

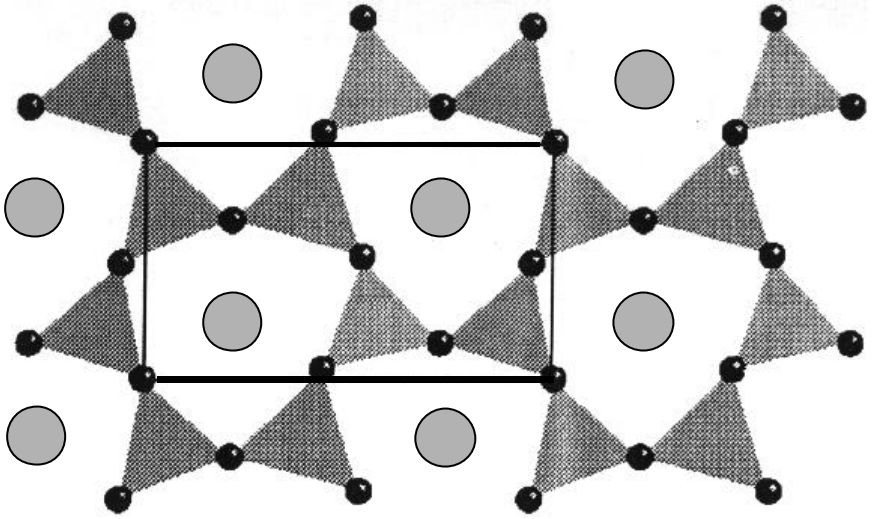


***Figure III-5-2 : Répartition dense des atomes de potassium, en épitaxie.***
*Les atomes de potassium, en gris clair, occupent les centres des hexagones formés par les oxygènes basaux (en noir), c'est-à-dire les sites réguliers du réseau cristallin (situation « en épitaxie »).*

En raison du regroupement des atomes de potassium dans ces îlots, il subsiste à la surface des zones beaucoup moins denses, dans lesquelles les atomes de potassium formeraient une couche amorphe. L'espacement moyen entre premiers voisins serait de 1,4 nm, comme présenté sur la *figure III-5-3*.

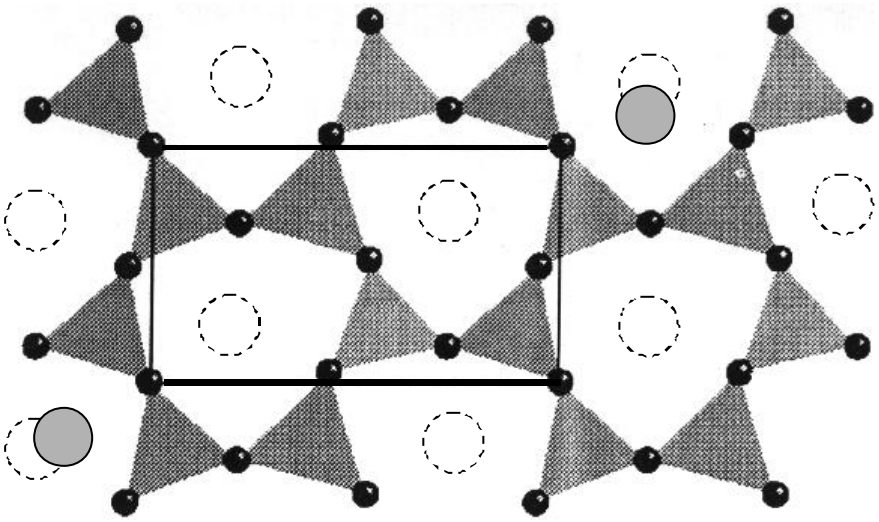


***Figure III-5-3 : Répartition aléatoire des atomes de potassium, en phase « amorphe ».***
*La figure montre un exemple de répartition aléatoire des atomes de potassium (en gris), situés en dehors des positions régulières du réseau cristallin (ronds pointillés). Leur espacement moyen est 1,4 nm.*

Dans le cadre de cette interprétation, on peut estimer la distance entre les îlots à partir de simples considérations géométriques. Supposons des îlots circulaires, de 4,2 nm de diamètre, répartis régulièrement sur la surface. La densité moyenne d'atomes de potassium est de 0,5 potassium par site (puisqu'il subsiste une demi-couche après clivage). La densité des atomes de potassium dans un îlot dense serait de 2 par maille rectangulaire élémentaire (centrée), soit 4,3 at./nm². La densité des domaines amorphes entre les îlots serait de 0,51 at./nm², pour une distance moyenne de 1,4 nm entre atomes de potassium. On peut donc en déduire les proportions de la surface occupées respectivement par les deux types de domaines : 43% pour les îlots, et 57% pour les domaines inter-îlots. Si l'on suppose maintenant des îlots tous identiques et circulaires dont le diamètre est donnée par le rayon des anneaux de type «1 », c'est-à-dire 4,2 nm, on en déduit alors l'espacement moyen entre les îlots : environ 5,6 nm.
Plutôt que des îlots de taille identique, on peut choisir des îlots répartis régulièrement avec la même dimension caractéristique : 4,2 nm. On trouve alors une répartition de même compacité (elle est donné dans ce modèle simple par le rapport des surfaces occupées par les deux domaines). Le diamètre des îlots serait alors de 3,1 nm environ. La nanostructuration serait donc dans les deux cas plutôt compacte.

***Influence des adsorbats***

Il est important de noter qu'en l'absence de caractérisation chimique de nos surfaces de mica, on peut aussi envisager que les objets diffractants responsables des anneaux pourraient être non seulement les atomes de potassium, mais aussi des espèces adsorbées en surface, comme de l'eau ou des hydrocarbures.
Comme nous l'avons vu au paragraphe III-4-a, la configuration des atomes de potassium qui minimise l'énergie de surface après le clivage correspond à une surstructure de maille rectangulaire (cf. *figure III-5-4*). Ceci suggère que les îlots de potassium ne pourraient sans doute pas se constituer spontanément à la surface, sans l'intervention d'agents extérieurs. Des adsorbats éventuels pourraient ainsi contribuer à modifier la stabilité des îlots que nous observons. On peut également citer les contraintes qui apparaissent lors du clivage (cf. §III-4-a). Il serait du plus grand intérêt d'observer le comportement d'une surface de mica clivée sous ultravide.
Ceci rend d'autant plus cruciale l'étude de l'évolution de ces nanostructures en fonction de la présence ou de l'absence d'adsorbats, qui pourraient contribuer à modifier la stabilité des îlots que nous observons.

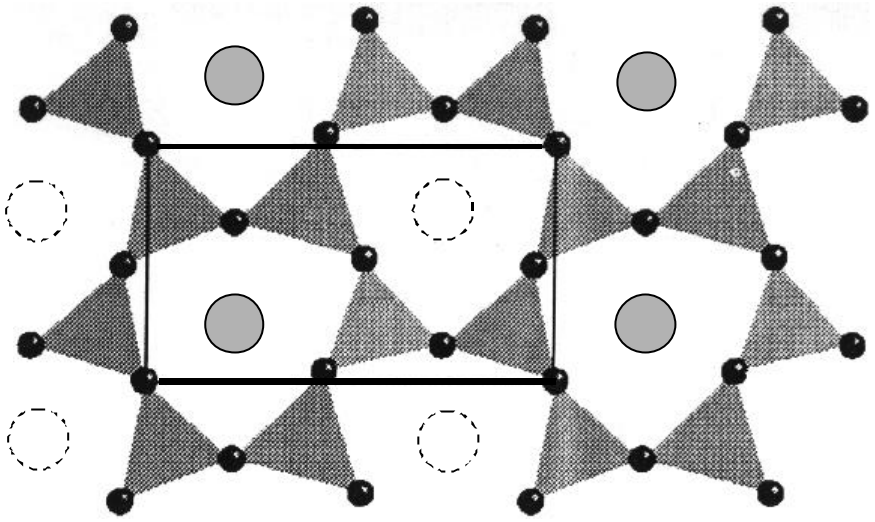


***Figure III-5-4 : Surstructure à maille rectangulaire.***
*La configuration d'énergie minimale consiste à retirer l'atome de potassium central de chaque maille rectangulaire.*

# III-6- Perspectives offertes par le mode oscillant

## III-6-a- Étude des transitions de phases structurales avec la températures

La diffraction d'électrons lents en mode oscillant constitue une technique de choix pour l'étude des transitions de phases structurales avec la température. La raison en est que le diffractomètre, lorsqu'il fonctionne en mode oscillant, est particulièrement sensible au déplacement des taches.

En effet, un mouvement d'une tache, même très léger, est facilement détecté grâce à l'image de phase. Pour s'en rendre compte, considérons le profil d'intensité *f(x)* d'une tache suivant l'axe des $x$. Supposons qu'il oscille à la fréquence $f_{exc}$, avec une petite amplitude $X_m$, autour d'une position moyenne $x_{\text{moyen}}$. A l'instant $t$, l'intensité en un point fixe $x_0$ de l'axe est donnée par :

$$I_{x_0}(t) = f(x_0 + X_m \sin 2\pi f_{exc} t) \approx f(x_0) + X_m \sin 2\pi f_{exc} t \left.\frac{\partial f}{\partial x}\right|_{x_0} \qquad \text{(III.6.1)}$$

L'amplitude d'oscillation de l'intensité en $x_0$ est proportionnelle à la dérivée du profil en ce point. De plus, selon le signe de la dérivée, les intensités le long de l'axe oscilleront en phase ou en opposition de phase. Les *figures III-6-1* et *III-6-2* illustrent le cas d'un profil gaussien :

$f(x) = \exp(-x^2)$. En particulier, la *figure III-6-1* représente le profil de la tache centré sur la position moyenne $x_{moyen} = 0$.

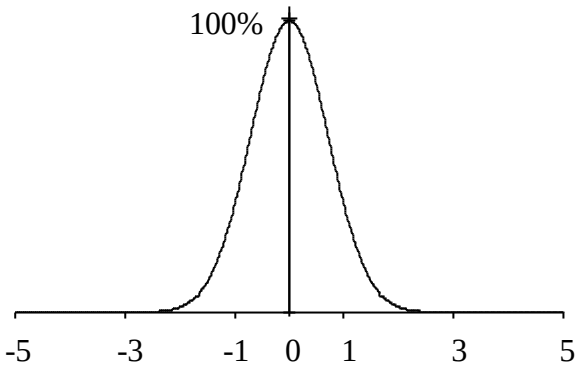



***Figure III-6-1 : profil gaussien de la tache en position moyenne $x_0 = 0$.***

La *figure III-6-2* montre les profils « amplitude » et « phase » correspondant à un déplacement d'amplitude $X_m = 0{,}1$.

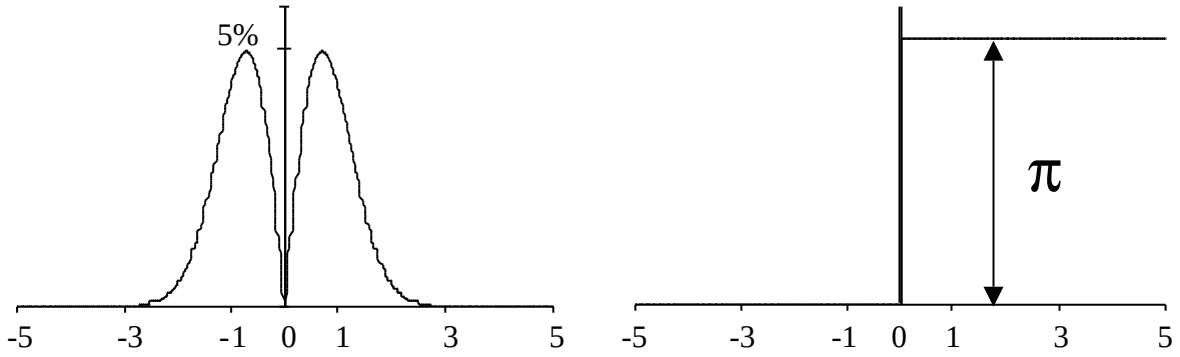



***Figure III-6-2 : Profils « amplitude » et « phase » correspondant à une amplitude de déplacement $X_m = 0{,}1$.***

Les maxima du profil «amplitude » coïncident avec les maxima de la pente du profil de la tache centré sur la position moyenne $x_{moyen}$. Ils ne dépassent pas 5% de l'intensité maximale du profil de la tache. Le profil « phase » est caractérisé par un saut de $\pi$ au niveau de la position moyenne $x_{moyen}$. Un petit déplacement de tache ne sera pas facilement identifié dans l'image « amplitude » dont l'intensité est proportionnelle à $X_m$. En revanche, il sera détecté au premier coup d'œil dans l'image « phase » par la discontinuité de $\pi$ qu'il introduit.

Expérimentalement, on peut tester la sensibilité du diffractomètre au déplacement des taches en modulant l'énergie. Cependant, notre but est d'étudier les transitions de phase structurales

avec la température. A cet égard, il serait préférable de provoquer un déplacement des taches en modulant la température de l'échantillon, ce qui nous permettrait dans le même temps d'aborder les expériences thermiques. On peut alors procéder de la manière suivante : on règle l'énergie à la limite du seuil de charge de la surface du mica muscovite. Dans ces conditions, la température détermine, par le biais du travail de sortie que doivent effectuer les électrons secondaires, si la surface se charge ou au contraire si elle se décharge. La modulation de température de la surface est réalisée en superposant le signal d'excitation à la tension de chauffage d'un filament placé derrière l'échantillon. L'action de cette modulation de température consistera à modifier l'état de charge et donc le potentiel de la surface. Si le faisceau primaire a une incidence légèrement différente de la normale, il sera alors dévié ainsi que les faisceaux diffractés dans une direction bien précise. En définitive, on observera sur le diagramme de diffraction un mouvement périodiques des taches.

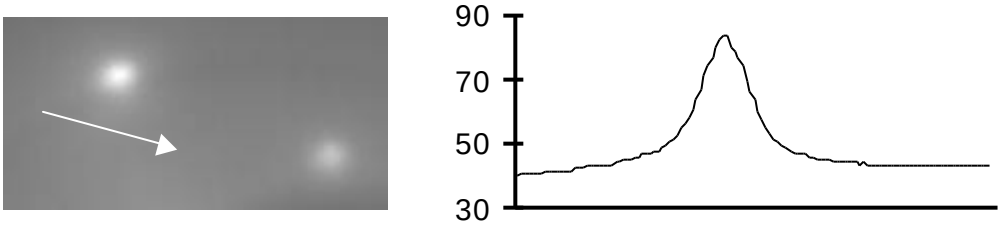



***Figure III-6-3 : Image « moyenne ».***
*Un profil est tracé à travers la tache de gauche, parallèlement à la flèche blanche. L'intensité est exprimée en niveau de gris de la caméra vidéo.*

A présent, examinons les résultats obtenus. La *figure III-6-3* montre une partie de l'image « moyenne » sur laquelle on distingue deux taches. Nous avons tracé le profil en intensité de la tache de gauche suivant la flèche blanche indiqué sur l'image. Rien n'indique sur ce profil que la tache a bougé pendant l'acquisition vidéo. Si l'on examine les profils de la *figure III-6-4* correspondant aux images « amplitude » et « phase » respectivement, on constate qu'ils sont différents des profils de la *figure III-6-2* qu'on s'attendait à observer. En particulier, on constate qu'à certains endroits sur le profil «amplitude », l'intensité passe en dessous du niveau du fond du diagramme.

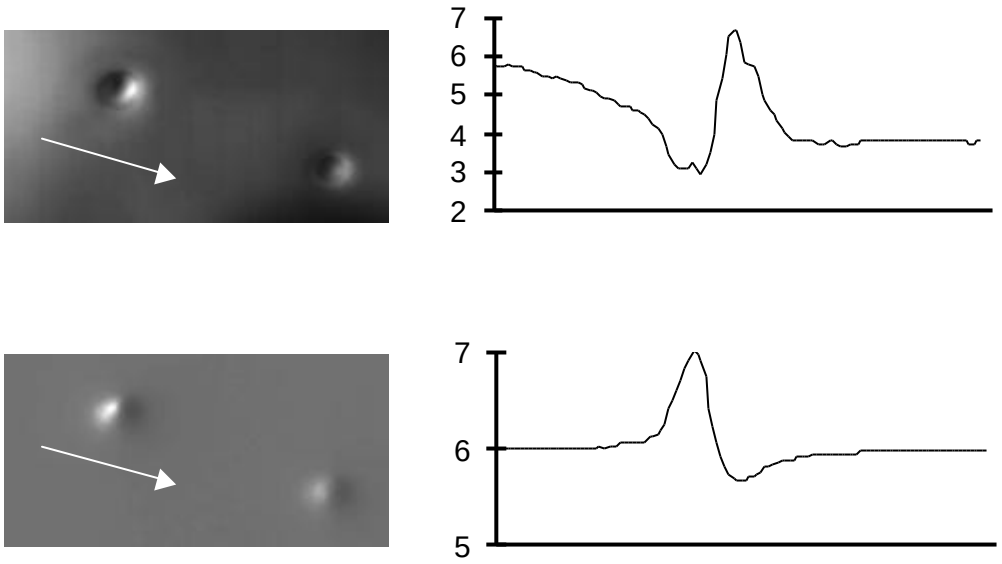



***Figure III-6-4 : Image «amplitude » (en haut) et image « phase » (en bas).***
*L'intensité du profil est exprimée en niveau de gris de la caméra vidéo. Par contre la phase est exprimée en radians.*

Un artefact du dispositif expérimental est à l'origine de ces résultats étranges. Comme le montre la *figure III-6-5*, l'échantillon de muscovite est fixé sur un « disque porte-échantillon » lequel constitue l'objet que l'on peut rentrer ou sortir de l'enceinte ultravide [40]. Ce disque est maintenu par un système d'encoches sur le « réceptacle porte-échantillon » qui contient par ailleurs le filament de chauffage (que nous avons développé au cours de ce travail de thèse). Lors d'une expérience thermique, la surface diffracte une intensité $I_d(t)$ à la fréquence d'excitation $f_{exc}$ qui s'écrit en notation complexe :

$$I_d(t) = I_d \exp i(2\pi f_{exc} + \varphi_d) \qquad \text{(III.6.2)}$$

Cependant, le filament rayonne de la lumière dont une partie atteint l'écran phosphorescent car le réceptacle porte-échantillon, coiffé du disque porte-échantillon, ne constitue pas un système étanche. Ainsi, on retrouve sur l'écran une contribution du filament :

$$I_f(t) = I_f \exp i(2\pi f_{exc} + \varphi_f) \qquad \text{(III.6.3)}$$

Les phases $\varphi_d$ et $\varphi_f$ sont différentes car la mise en température de l'échantillon est un processus lent qui introduit un déphasage par rapport à la puissance rayonnée par le filament.

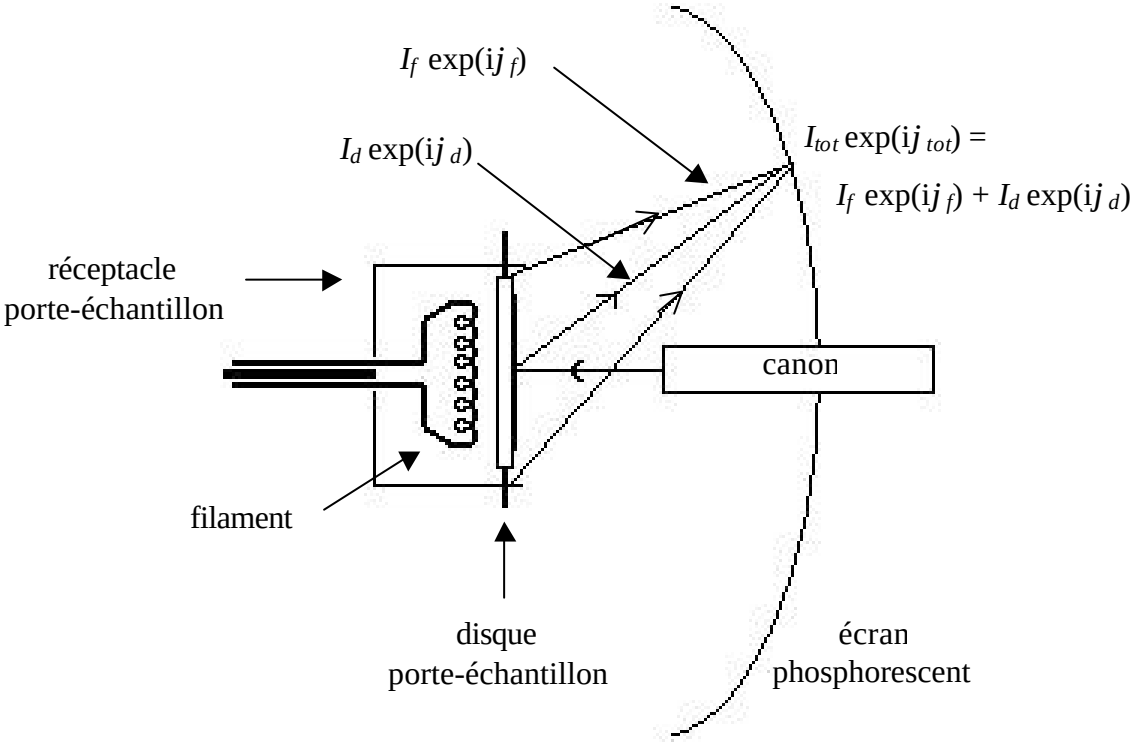



***Figure III-6-5 : Dispositif du mode oscillant thermique***

Ainsi, les deux contributions vont interférer au niveau de l'écran phosphorescent. Si l'on raisonne sur les amplitudes complexes, le capteur CCD de la caméra mesure l'intensité totale complexe :

$$I_{tot} \exp(i j_{tot}) = I_d \exp(i j_d) + I_f \exp(i j_f) \qquad \text{(III.6.4)}$$

D'une part, on définit le déphasage $\Delta j = j_{tot} - j_f$ et d'autre part, on isole le terme de diffraction dans l'équation (III.6.4) :

$$I_d \exp(i j_d) = [I_{tot} \exp(i\Delta j) - I_f] \exp(i j_f) \qquad \text{(III.6.5)}$$

Séparément, l'amplitude réelle $I_d$ et la phase $j_d$ s'écrivent de la façon suivante :

$$\begin{cases} I_d = \text{module}[I_{tot} \exp(i\Delta j) - I_f] = \sqrt{I_{tot}^2 + I_f^2 - 2 I_{tot} I_f \cos \Delta j} \\ j_d = j_f + \arg(I_{tot} \exp(i\Delta j) - I_f) = j_f + \arctan\left(\dfrac{\sin \Delta j}{\cos \Delta j - I_f / I_{tot}}\right) \end{cases} \qquad \text{(III.6.6)}$$

D'après ces formules, nous pouvons calculer les quantités $I_d$ et $j_d$ qui caractérisent la diffraction seule à partir des quatre données : $I_{tot}$ , $I_f$, $\Delta j = j_{tot} - j_f$ et $j_f$. Nous disposons déjà de $I_{tot}$ et $j_{tot}$ (cf. *figure III-6-4*). Il suffit alors d'opérer une autre acquisition vidéo en ayant préalablement éteint le faisceau diffracté afin de ne mesurer que la contribution du filament. Ensuite, en traitant les images suivant les équations III.6.6, on calcule l'image « amplitude » et l'image «phase » pour le seul processus de diffraction. Les résultats sont présentés sur la *figure III-6-6*. Cette fois-ci les résultats sont tout à fait en accord avec ce que nous avions prédit en début de paragraphe.

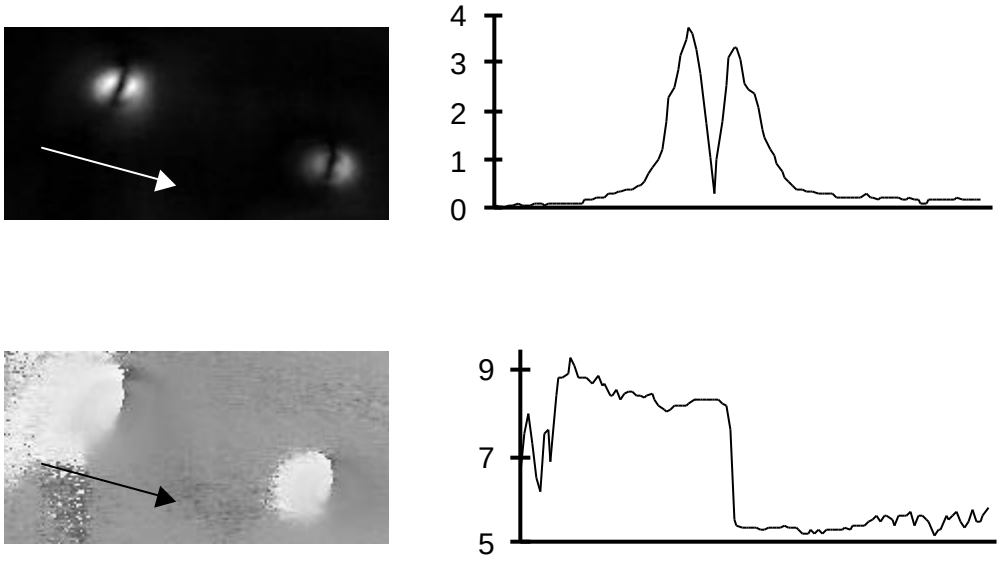



***Figure III-6-6 : Image «amplitude » (en haut) et image « phase » (en bas).***

Cette expérience préliminaire démontre la sensibilité du mode oscillant pour révéler des mouvements de taches de diffraction. Toutefois, le traitement de l'image s'applique à chaque pixel individuellement, si bien qu'il ne permet pas d'établir de corrélation avec les pixels voisins (voir le §II-2). Pour quantifier l'amplitude du déplacement des taches, il faut réaliser un ajustement spatio-temporel des images « sommes » (cf. §II-2-d), par rapport à un mouvement sinusoïdal. Nous travaillons actuellement à développer un tel traitement de l'image de diffraction.

En conclusion, le mode oscillant constitue une méthode de choix pour l'étude des transitions de phases structurales avec la température. Il permet des expériences nouvelles donnant accès à des quantités physiques difficiles à obtenir par d'autres méthodes.

## III-6-b- Un procédé original pour éliminer le fond diffus des diagrammes

En imposant une tension sinusoïdale au potentiel du Wehnelt $V_w$ dans le canon à électron, on obtient que l'intensité du faisceau incident varie à la fréquence $f_0$. De ce fait, le diagramme de diffraction obtenu possède aussi une partie oscillante à la fréquence $f_0$. Si la modulation est trop importante, le caractère non linéaire du Wehnelt entraîne la création d'une composante de l'intensité du faisceau pour chaque fréquence harmonique de $f_0$, en particulier à $2\ f_0$. Bien sûr, il est possible de détecter une réponse à ces fréquences en filmant le diagramme de diffraction de manière synchrone. *A priori*, les réponses à $f_0$ et à $2\ f_0$ n'ont pas lieu d'être fondamentalement différentes. On s'attend à observer sur l'image amplitude obtenue dans chaque cas, un arrangement de taches de diffraction identique, superposé à un fond diffus.

En pratique, on mesure bien une réponse à $2f_0$ pour une modulation suffisante de $V_w$. Cependant, l'image amplitude obtenue surprend par l'absence de fond. En d'autres termes, il n'existe pas de contribution inélastique à cette image. Elle ne peut ainsi résulter du caractère non linéaire du Wehnelt car un flux d'électrons incidents à $2f_0$ crée un flux d'électrons inélastiques à la même fréquence. Il en résulte que seule une modulation croisée peut être à l'origine de cette réponse à $2f_0$.

En effet, une caractéristique du faisceau, autre que son intensité, est affectée par la modulation de $V_w$: sa convergence. Par modulation croisée, on voit apparaître une composante à $2f_0$ qui n'entraîne pas la création d'un flux électrons inélastiques à $2f_0$ : celle-ci est insensible à l'une des deux modulations du faisceau, celle de la convergence. D'où l'absence de fond sur l'image amplitude. Bien entendu, si l'on augmente l'amplitude de modulation de la tension du Wehnelt $V_w$, on augmente le caractère anharmonique à la source des électrons et on voit apparaître un fond diffus.

Ce résultat indique une solution élégante, assurant un filtrage efficace de la composante inélastique des électrons rétrodiffusés par la surface, fondée sur la corrélation directionnelle des électrons diffractés.

## Références bibliographiques du chapitre III


[1] H.S. Yoder et H.P. Eugster, Geochim. Cosmochim. Acta Cryst. **8** (1955) 225

[2] W.W. Jackson et J. West, Z. Kristallogr. **76** (1930) 211
W.W. Jackson et J. West, Z. Kristallogr. **85** (1933) 160

[3] E.W. Radoslovich, Acta Cryst. **13** (1960) 919-932

[4] L . Gatineau, C. R. Ac. Sci. **B256** (1963) 4648-4649

[5] D.J. O'connor, B.A. Sexton et R.St.C. Smart (Eds), Springer Series in Surface Science **23** (1992) 61

[6] J.P. Deville, J.P. Eberhart et S. Goldsztaub, Compt. Rend. (Paris) **264** (1967) 289

[7] K.G. Bhattacharyya, Ind. J. Chem. **A32** (1993) 92-95

[8] H. Poppa et A.G. Elliot, Surf. Sci. **24** (1971) 149-163

[9] J.P. Deville, J.P. Eberhart et S. Goldsztaub, C. R. Ac. Sci. **B264** (1967) 124-125

[10] K. Müller et C.C. Chang, Surf. Sci. **8** (1968) 455-458

[11] K. Müller et C.C. Chang, Surf. Sci. **14** (1969) 39-51

[12] K.G. Bhattacharyya, Ind. J. Chem. **A32** (1993) 92-95

[13] R. Gerlach, G. Polanski et H.-G. Rubahn, Surf. Sci. **352-354** (1996) 485-489

[14] J.B. Pendry, *Low Energy Electron Diffraction* (Academic Press, London, 1974)

[15] S. Dorel, F. Pesty et P. Garoche, Surface Science **446** (2000) 294

[16] K. Müller et C.C. Chang, Surf. Sci. **14** (1969) 39-51

[17] P. J. Bryant, *Transactions of the 9$^{th}$ Vacuum Symp. Of the AVS* (1962) 311-313

[18] R.F. Giese, Nature **248** (1974) 580-581

[19] J.P.Deville et S. Goldsztaub, C.R.Ac.Sci. **B268** (1969) 629

[20] K. Müller et C.C. Chang, Surf. Sci. **8** (1968) 455-458

[21] B.V. Derayagin et M.S. Metsik, Soviet Phys.-Solid State **1** (1960) 1393-1399

[22] S. Goldsztaub, G. David, J.P. Deville et B. Lang, C.R.Ac.Sci. **B262** (1966) 1718-1720

[23] J.P. Deville, *Thèse de Doctorat* (Strasbourg, 1972)

[24] R. Gerlach, G. Polanski et H.-G. Rubahn, Surf. Sci. **352-354** (1996) 485-489

[25] K. Rubahn et J. Ihlemann, J. Appl. Phys. **86** (1999) 2847-2855

[26] M.G. Dowsett, R.M. King et E.H.C. Parker, J. Vac. Technol. **14** (1977) 711-717

[27] H. Poppa et E.H. Lee, Thin Solid Films **32** (1976) 223-228

[28] H.K. Christenson, J. Phys. Chem. **97** (1993) 12034-12041

[29] J. Hu, X.-D. Xiao, D.F. Ogletree et M. Salmeron, Surf. Sci. **344** (1995) 221-236

[30] J. Hu, X.-D. Xiao, D.F. Ogletree et M. Salmeron, Science **268** (1995) 267-269

[31] L. Xu, A. Lio, J. Hu, D.F. Ogletree et M. Salmeron, J. Phys. Chem. **B102** (1998) 540-548

[32] M. Odelius, M. Bernasconi et M. Parrinello, Phys. Rev. Lett. **78** (1997) 2855-2858

[33] J. Hu, X.-D Xiao et M. Salmeron, Appl. Phys. Lett. **67** (1995) 476-478

[34] P.B. Miranda, L. Xu, Y.R. Shen et M. Salmeron, Phys. Rev. Lett. **81** (1998) 5876-5879

[35] Y. Kuwahara, Physics and Chemistry of Minerals **26** (1999) 198-205

[36] P.A. Campbell, L.J. Sinnamon, C.E. Thompson et D.G.Walmsley, Surf. Sci. **410** (1998) L768-L772

[37] P. Hahn, J. Clabes, et M. Henzler, J. Appl. Phys. **51** (1980) 2079-2084

[38] Z.Y. Li et R.D. Diehl, J. Phys. : Condens. Matter **9** (1997) 3701-3711

[39] S. Chandavarkar et R.D. Diehl, Phys. Rev. **B38** (1988) 12112-12119

[40] K. Djotni, *Thèse de doctorat* (Orsay, 1995)

# Conclusion

Dans le contexte actuel où l'on cherche à repousser les limites de la miniaturisation à l'échelle du nanomètre, l'auto-organisation des surfaces est une propriété particulièrement intéressante. En effet, elle constitue potentiellement une méthode de fabrication de nanostructures qui fournit des arrangements très réguliers et très stables. Les méthodes d'analyse des surfaces nanostructurées sont d'une part les microscopies à champ proche, d'autre part, les méthodes fondées sur la diffraction. Les premières utilisent des sondes locales qui permettent de visualiser l'environnement immédiat des atomes. Quant aux méthodes basées sur la diffraction, elles fournissent des informations sur les corrélations de paires. De ce fait, ces dernières sont plus adaptées pour caractériser une mise en ordre partielle de la surface là où les microscopies donneront une image d'une surface en apparence désordonnée. Encore faut-il disposer d'un diffractomètre suffisamment sensible. En effet, les nanostructures partiellement ordonnées ne contribuent en général que faiblement aux diagrammes de diffraction. C'est dans ce contexte que nous avons mis au point une nouvelle méthode de diffraction d'électrons lents : le mode oscillant.

Le dispositif expérimental intègre un diffractomètre classique. Le mode oscillant consiste à exciter – moduler – un paramètre du diffractomètre ou de l'échantillon étudié et à mesurer la réponse à cette excitation grâce à un système de détection optimisé qui s'apparente à une détection synchrone. Au cours de ce travail de thèse, nous avons mené deux types d'expériences. D'une part, la modulation de la tension Wehnelt du canon à électron nous permet de disposer d'une sonde très affinée : la partie modulée du faisceau. Cette dernière, couplée au système de détection optimisé, confère au mode oscillant une grande sensibilité. D'autre part, la modulation de la température fournit un type d'expériences nouvelles pour étudier les propriétés thermodynamiques des surfaces. En particulier, le mode oscillant est très sensible aux mouvements des taches de diffraction. De ce fait, il constitue une méthode de choix pour l'étude des transitions de phases structurales avec la température.

Au cours de ce travail, nous avons appliqué le mode oscillant à l'étude de la surface du mica muscovite clivé à l'air. Ce système physique revêt une importance particulière dans divers domaines de la recherche. Les géologues, par exemple, étudient ce système pour comprendre le phénomène de gonflements des argiles. En outre, la surface du mica muscovite est devenue le substrat idéal pour la croissance de macromolécules telles que les polymères ou les protéines. Ceci s'explique par le fait qu'un simple clivage permet d'obtenir une surface lisse à l'échelle atomique.

Paradoxalement, ce système physique est mal connu. À notre connaissance, aucune méthode d'analyse n'a pu à ce jour caractériser la couche superficielle du mica muscovite. En particulier, la question se pose de savoir ce qu'il advient de la demi-couche d'atomes de potassium qui réside à la surface après le clivage. La diffraction d'électrons lents a toutefois permis de mettre en évidence des domaines dipolaires par l'observation de taches triangulaires. De plus, des phénomènes de charge de la surface clivée sous ultravide sont attribués à l'apparition de contraintes lors du processus de clivage. Par ailleurs, l'adsorption de l'eau lors du clivage à l'air est un fait reconnu. Des expériences où l'humidité relative est un paramètre contrôlé montrent que l'eau intervient dans le processus de décharge de la surface. L'hydratation de la muscovite entraîne l'augmentation de la mobilité ionique à la surface, notamment celle des atomes de potassium. On peut alors suspecter que l'adsorption de molécules en surface, en particulier l'hydratation, conduit à un réarrangement de la demi-couche d'ions potassium.

Grâce au mode oscillant, nous avons mis en évidence pour la première fois l'existence d'une nanostructuration de la surface du mica muscovite clivé à l'air. Nous avons obtenu des diagrammes de diffraction présentant une grande richesse de structures. En particulier, nous trouvons des anneaux de diffraction centrés sur les taches de Bragg. De tels anneaux n'avaient jamais été observés jusqu'alors sur un tel système. Nous avons mené en parallèle une étude sur la face (100) du titanate de strontium – $SrTiO_3$ –. La grande cristallinité de l'échantillon est démontrée par l'absence de fond diffus sur le diagramme de diffraction ainsi que par la finesse des taches de Bragg. Par ailleurs, le fait que ce diagramme ne montre pas d'anneaux de diffraction nous permet d'écarter l'hypothèse que ces derniers résulteraient d'un artefact expérimental dans le cas du mica.

Nous interprétons nos résultats obtenus avec la muscovite de la manière suivante : il semble que la surface s'auto-organise pour former un arrangement d'îlots à l'intérieur desquels les atomes de potassium occupent les sites réguliers du cristal. Les îlots sont soit de taille définie soit séparés par une distance définie. Dans les zones interstitielles qui les séparent, les ions potassium, en concentration beaucoup plus faible, formeraient une couche amorphe.

Toutefois, le clivage à l'air s'accompagne d'une adsorption d'eau et de composés carbonés. Il n'est donc pas exclu que ces adsorbats soient les centres diffuseurs à l'origine des anneaux de diffractions. Quoi qu'il en soit, on peut suspecter que l'adsorption, en particulier l'hydratation, provoque et stabilise le réarrangement de la demi-couche d'ions potassium.

# Résumé

**Nom** : DOREL **Prénom** : Sébastien

**Sujet** : NANOSTRUCTURATION DE LA MUSCOVITE : UNE ÉTUDE PAR DIFFRACTION D'ÉLECTRONS LENTS EN MODE OSCILLANT

Nous avons étudié la structure de la surface de mica muscovite clivée à l'air par diffraction d'électrons lents en mode oscillant. Cette nouvelle méthode d'analyse structurale, que nous avons développée à partir d'un système optique standard de résolution conventionnelle, possède une grande sensibilité. En outre, elle permet de former des images de diffraction entières sans procéder, comme le font les autres diffractomètres à haute résolution, à une reconstitution ligne par ligne. Cette caractéristique permet aussi de réaliser des acquisitions d'image qui sont corrélées temporellement avec une excitation extérieure, ce qui rend possible toute une gamme d'expériences nouvelles, notamment dans le cadre de la réponse thermodynamique d'une surface au voisinage d'une transition de phase.

Notre étude de la surface du mica muscovite par diffraction d'électrons lents en mode oscillant a permis pour la première fois de mettre en évidence la nanostructuration de sa couche superficielle. Notre interprétation est que lors du clivage, la surface du mica s'auto-organise pour former un arrangement d'îlots à l'intérieur desquels les atomes de potassium occupent les sites réguliers du cristal. Les îlots sont soit de taille définie soit séparés par une distance définie. Dans les zones interstitielles qui les séparent, les ions potassium, en concentration beaucoup plus faible, formeraient une couche amorphe.

**Mots clefs** : Diffraction d'électrons lents, Mica, Muscovite, Nanostructure, Auto-organisation.