



**HAL**  
open science

# Stabilisation et morphologie de la surface de symétrie cinq du quasicristal Al<sub>70</sub>Pd<sub>20</sub>Mn<sub>10</sub>

Giovanni Cappello

► **To cite this version:**

Giovanni Cappello. Stabilisation et morphologie de la surface de symétrie cinq du quasicristal Al<sub>70</sub>Pd<sub>20</sub>Mn<sub>10</sub>. Biophysique [physics.bio-ph]. UJF Grenoble-1, 1999. Français. NNT: . tel-01140300

**HAL Id: tel-01140300**

**<https://theses.hal.science/tel-01140300>**

Submitted on 8 Apr 2015

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

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

# THESE

Présentée par **Giovanni Cappello**

Pour obtenir le titre de  
Docteur de l'Université Joseph Fourier – Grenoble I  
(Spécialité : Physique)

---

## STABILISATION ET MORPHOLOGIE DE LA SURFACE DE SYMÉTRIE CINQ DU QUASICRISTAL $AL_{70}PD_{20}MN_{10}$

---

COMPOSITION DU JURY :

Joël CHEVRIER

Fabio COMIN

Salvador FERRER

Claude HENRY

Christian JANOT

Rémy MOSSERI

Thèse préparée au sein des laboratoires:

**EUROPEAN SYNCHROTRON RADIATION FACILITY** - Grenoble

et

**LABORATOIRE D'ETUDES DES PROPRIÉTÉS ELECTRONIQUES DES SOLIDES**, CNRS - Grenoble



Je prends ma plume pour remercier toutes les personnes qui m'ont aidé à entreprendre et à achever ce travail de thèse. Bien sûr, ils m'ont tous aidé à leur façon. Parfois aider signifie simplement prononcer une phrase : « ...t'en fais pas, ça va marcher... ». J'ai eu la chance d'avoir un directeur de thèse très sensible de ce point de vue : je n'oublierai jamais des expressions comme « ...la deuxième partie est vachement bien, ça se voit que t'es plus à l'aise là dessus... », ce qui se traduit par « ... la première partie est vraiment nulle... ». Evidemment je devrais aussi remercier Joël pour son aide, sa disponibilité, sa patience, son support, ses capacités pédagogiques...mais c'était un peu son boulot de directeur de thèse (et il l'a bien fait) ! Il faudrait que tous les thésards puissent dire pareil.

Je tiens à remercier Fabio, qui m'a accueilli dans son groupe : il a mis à ma disposition toute son expérience et les moyens expérimentaux dont j'ai eu besoin pour m'amuser tout le long de cette thèse.

Merci aussi à tout le Laboratoire d'Etudes des Propriétés Electroniques des Solides (LEPES), et spécialement le groupe « Quasicristaux » pour le soutien scientifique, financier et pour l'échange continue de connaissances.

Je dois remercier Frank et Sébastien, qui ont partagé avec moi le bureau, le labo, le directeur de thèse, les quasicristaux, pas mal de discussions sur « la vie, la science et les nanas » et plusieurs morceaux de vie extra scientifique. Il faut rappeler qu'une partie des expériences présentées dans cette thèse ont été conduites ensemble avec eux ou par eux même.

J'ai aussi beaucoup apprécié le "passage" de Elisa et de Aude dans notre groupe. Bien sûr, pour l'aide que vous avez pu me donner et pour les discussions scientifiques très intéressantes. Mais surtout vous êtes parmi ces personnes dont j'ai parlé tout à l'heure, qui savent toujours prononcer la bonne phrase au bon moment. Merci : c'est rigolo et ça aide.

Je veux remercier tous les collègues du groupe des surfaces de l'ESRF : Vincenzo, Luc et Andreas, indispensables pour la réussite des expériences de rayons X, Salvador et Roberto pour leur disponibilité, leurs conseils et les discussions scientifiques fructueuses et agréables.

Je désire remercier Pascal, Ernesto, M. André Paul et M. Jean-Pierre Vassalli pour leurs soutien technique et leurs conseils. Je voudrais aussi dire un gros Merci à Warwick, si c'était encore possible.

Je remercie Marc de Boissieu et Michel Boudard pour tous les échantillons qu'ils nous ont fournis et que nous fondions régulièrement, pour les longue discussions scientifiques et leur aide indispensable afin de réaliser et comprendre une grande partie des expériences.

Je n'oublierai certainement pas de citer le groupe de Patricia Thiel, un bel exemple de concurrence et, à la fois, de collaboration. Un merci spécial à Zhouxin, qui, lors de son séjour à l'ESRF, a travaillé avec moi durant plusieurs mois.

Merci aussi à Terry Jach, qui m'a accueilli, pendant trois mois, dans son laboratoire du NIST et qui m'a ouvert une fenêtre sur l'autre côté de l'Atlantique et sur les effets dynamiques de la diffraction.

Je suis très reconnaissant à tous les membres du jury (M. Claude Henry, M. Rémy Mosseri, Salvador Ferrer, M. Christian Janot) pour avoir accepté de participer et pour l'attention avec laquelle ils ont lu et commenté mon manuscrit. Je tiens tout spécialement à remercier Christian Janot d'avoir suivi attentivement ma formation scientifique depuis mon arrivée en France.

Pour finir j'adresse un grand Merci à tous ce qui ont vécu à mes côtés durant ces cinq ans grenoblois. Je voudrais écrire ici tous leurs noms, mais il m'est impossible de dresser une liste sans en oublier. Certains ont eu une grande importance dans ma vie, d'autres je les ai seulement croisés. Entre les deux extrêmes, toutes les nuances. Je vous remercie tous.

# TABLE DES MATIERES

I – LES QUASICRISTAUX ET LEURS SURFACES.....	1
I.A – LES QUASICRISTAUX.....	1
I.A.1] Découverte.....	1
I.A.2] Un Cristal à six dimensions.....	4
I.A.3] Préparation des quasicristaux.....	9
I.A.4] Propriétés remarquables des Quasicristaux.....	11
I.B – LES SURFACES.....	17
I.B.1] Thermodynamique.....	18
I.B.2] La Structure Atomique.....	24
I.B.3] Croissance.....	28
I.B.4] Réactivité chimique.....	30
I.B.5] Alliages et Surfaces.....	31
I.C – SURFACES DES QUASICRISTAUX.....	34
I.C.1] Modèle de la structure du Quasicristal AlPdMn.....	34
I.C.2] Définition de la Surface d'un Quasicristal.....	36
I.C.3] Structure et morphologie de la Surface.....	38
I.D – BIBLIOGRAPHIE.....	43
II – METHODE D'EXPLORATION DE LA SURFACE DU QUASICRISTAL.....	51
II.A – PROBLEMES EXPERIMENTAUX DANS L'ETUDE DES SURFACES DES QUASICRISTAUX.....	51
II.A.1] Introduction.....	51
II.A.2] Chimie et Structure.....	53
II.A.3] Structure et Morphologie.....	54
II.B – MONTAGES EXPERIMENTAUX.....	56
II.B.1] Microscopie Tunnel à Balayage (Scanning Tunnelling Microscopy).....	56



IV.D.1] Une surface très inhomogène.....	111
IV.D.2] Diffusion ou Evaporation.....	114
IV.D.3] Morphologie des zones facettées.....	116
IV.E – CONCLUSION.....	118
IV.F – BIBLIOGRAPHIE.....	119
V – ETABLISSEMENT D’UNE ONDE STATIONNAIRE DANS UN QUASICRISTAL.....	123
V.A – INTRODUCTION.....	123
V.A.1] Théorie dynamique de la diffraction.....	123
V.A.2] Exemple d’utilisation de la théorie dynamique de la diffraction.....	129
V.A.3] Les ondes stationnaires.....	132
V.A.4] Les ondes stationnaires dans les quasicristaux.....	135
V.B – MESURES.....	137
V.B.1] Préparation de l’expérience.....	137
V.B.2] Quasicristal et diffraction dynamique.....	138
V.B.3] Ondes stationnaires dans le volume.....	140
V.B.4] Ondes stationnaires et surface.....	142
V.C – SIGNIFICATION DES ONDES STATIONNAIRES DANS LES QUASICRISTAUX.....	146
V.C.1] Pourquoi le quasicristal répond il à une onde stationnaire.....	146
V.C.2] Signification de $P_0$ et $f_0$ dans les quasicristaux.....	150
V.C.3] Résolution du monochromateur et perte d’information.....	151
V.C.4] Validité de l’approximation à deux ondes.....	152
V.D – CONCLUSIONS.....	154
V.E – BIBLIOGRAPHIE.....	155
VI – DISCUSSION.....	159
VII – CONCLUSION.....	171



# I – LES QUASICRISTAUX ET LEURS SURFACES

## I.A – LES QUASICRISTAUX

### I.A.1] DECOUVERTE

La découverte de la matière à l'état quasicristallin remonte à il y a quinze ans, quand Shechtman, Blech, Gratias et Cahn [1] ont mis en évidence le premier exemple d'ordre quasicristallin dans les solides. Il s'agissait d'un alliage de manganèse et d'aluminium (86% d'aluminium et 14% de manganèse), préparé par trempe rapide depuis l'état liquide, et donc métastable. Ce matériau, étudié par microscopie électronique à transmission et par diffraction d'électrons, montrait des clichés de diffraction inattendus. La Figure I-1 montre les clichés de diffraction observés sur des quasicristaux stables obtenus quelques années plus tard [7][2].

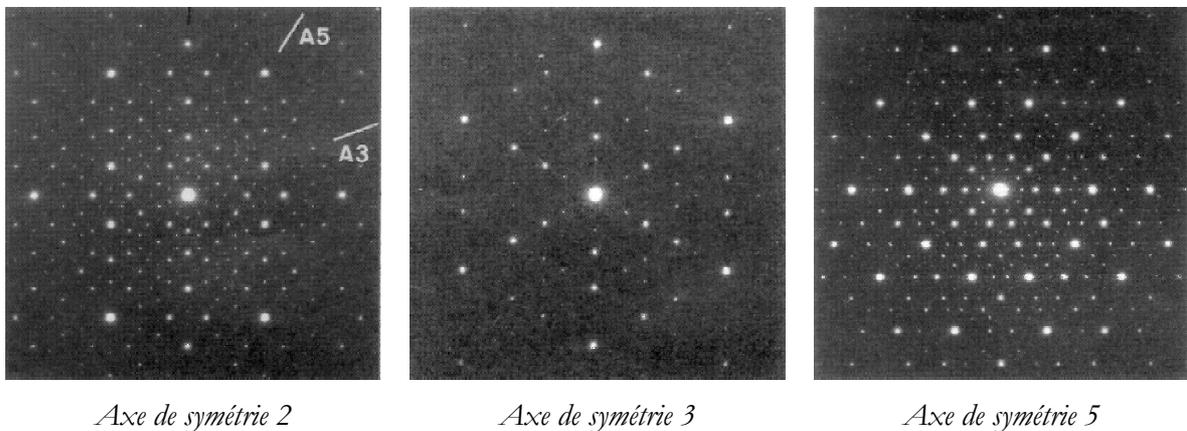


Figure I-1 : Clichés de diffraction d'électrons sur le quasicristal AlCuFe. La présence d'axes de symétrie deux, trois et cinq dévoilent un groupe ponctuel de type icosaédrique, non compatible avec la périodicité. Toutefois la qualité des images de diffraction prouve la bonne qualité « *crystalline* » et un ordre d'orientation à grande distance.

La structure de cet alliage est caractérisée par quinze axes de symétrie d'ordre deux (Figure I-1.a), dix axes de symétrie trois (Figure I-1.b) et finalement par six directions de symétrie d'ordre cinq (Figure I-1.c). Ces trois éléments de symétrie et leurs multiplicités, et notamment la présence d'un

axe de symétrie pentagonale, caractérisent le groupe ponctuel icosaédrique, qui n'avait jamais été observé auparavant dans les structures « cristallines » et qui ne fait bien sûr pas partie des 32 groupes ponctuels dits cristallographiques, compatibles avec la périodicité.

De nombreux exemples de symétrie pentagonale se trouvent, bien sûr, dans la nature : des fleurs avec cinq pétales, des molécules organiques avec des anneaux pentagonaux, ou encore des amas icosaédriques comme les fullerènes ( $C_{60}$ ).

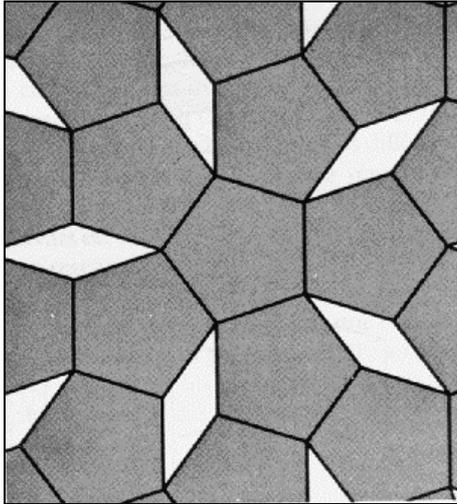


Figure I-2 : A propos de la symétrie pentagonale on trouve dans le « *Physique de l'état solide* » de KITTEL, le commentaire suivant : « Un axe de rotation d'ordre cinq ne peut pas exister dans un réseau, car il n'est pas possible de remplir l'espace avec un pavage continu de pentagones »

Toutefois la cristallographie classique avait toujours exclu ce type de symétrie pour des solides, car elle est incompatible avec un réseau périodique [3]. En fait, s'il est possible de paver complètement l'espace avec des tuiles carrées, triangulaires, ou de forme rectangulaire ou hexagonale, un pavage de pentagones, tous de même taille, ne remplit pas complètement l'espace. Au contraire, un tel arrangement serait caractérisé par la présence de nombreuses lacunes, comme on le voit dans la Figure I-2, qui apparaît dans le « *Physique de l'état solide* » de Kittel [4], pour montrer l'incompatibilité de la symétrie cinq avec la périodicité.

Il faut encore ajouter que les expériences de microscopie électronique à haute résolution ont permis d'exclure l'hypothèse d'une pseudo symétrie icosaédrique engendrée par une structure microcristalline, avec cinq domaines désorientés de  $72^\circ$  les uns par rapport aux autres. Les deux images en Figure I-3 [5] montrent que cette différence, entre un vrai quasicristal et une structure microcristalline, est visible aussi bien dans l'espace direct qu'en diffraction. Dans la Figure I-3.a on reconnaît immédiatement les différents domaines qui constituent la structure microcristalline, et qui contribuent à la structure interne des taches de diffraction : les taches ne sont pas des

points, mais elle ont une forme plutôt triangulaire, ce qui correspond à plusieurs taches très rapprochées.

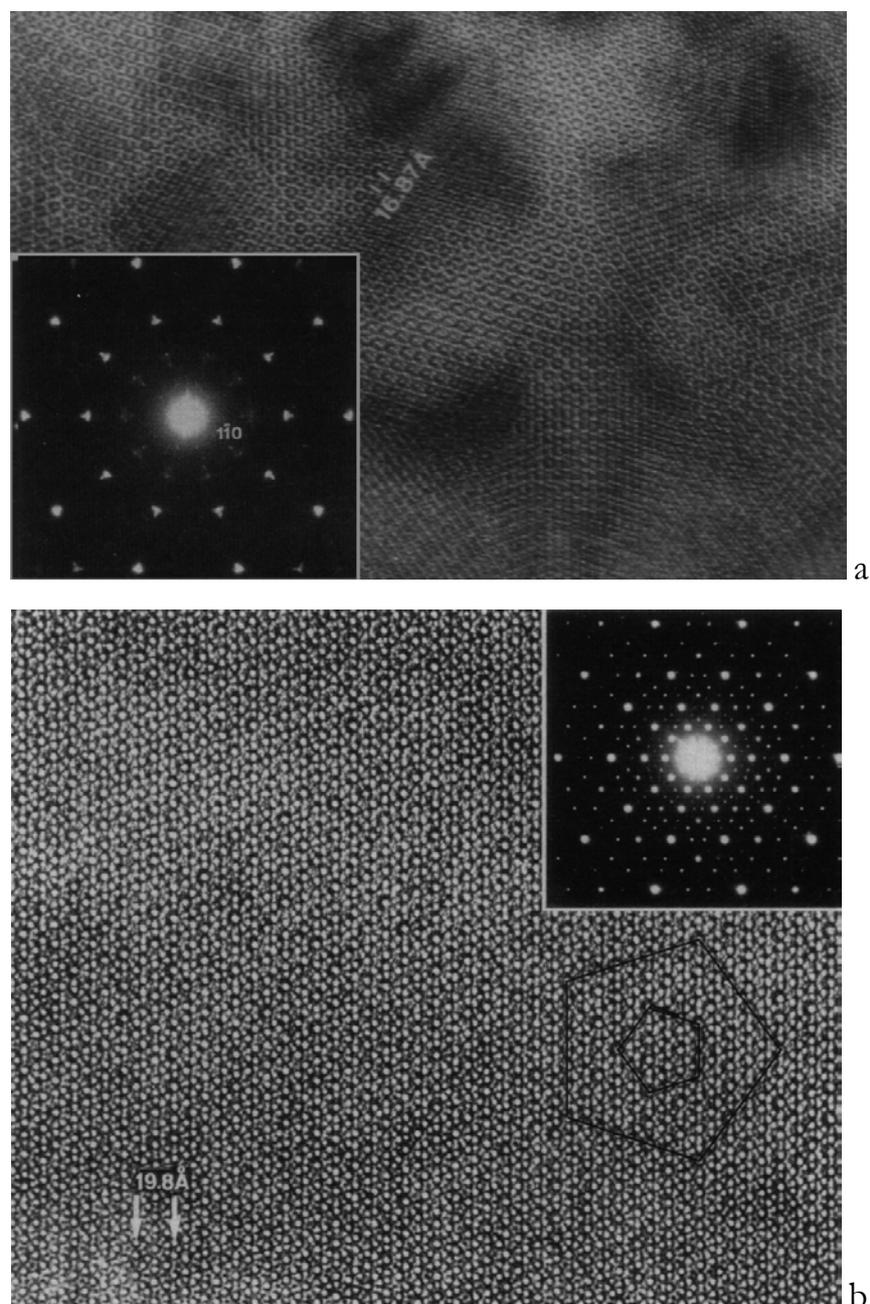


Figure I-3 : Avec une structure microcristalline (AlCuFe) on peut obtenir une pseudo symétrie pentagonale (a), mais la microscopie électronique en transmission à haute résolution permet de voir la différence entre une telle structure et un quasicristal (b), qui a un ordre d'orientation à grande distance [5].

L'image en Figure I-3.b, obtenue sur un échantillon quasicristallin de AlCuFe, montre par contre un ordre d'orientation à grande distance, qui se traduit, en diffraction, par des taches rondes et

bien définies. Pour mettre en évidence cette différence, il est indispensable de disposer de techniques à très haute résolution, comme la diffraction d'électrons en transmission ou la diffraction de rayons X. Nous verrons par la suite qu'il s'agit d'un point crucial dans l'étude des surfaces, car il s'avère difficile de distinguer une surface maclée du type montré dans la Figure I-3.a, d'une surface quasicristalline organisée sur des petites distances [6].

Finalement on peut affirmer qu'une nouvelle forme d'agrégation de la matière a été mise en évidence, et qu'il s'agit d'un arrangement qui possède un groupe de symétrie bien défini (icosaédrique) dans l'espace réciproque, avec un ordre d'orientation à longue portée. Par contre, d'après la cristallographie classique la symétrie pentagonale et celle de translation ne peuvent pas coexister. Devant cette évidence expérimentale, on est obligé d'admettre que l'ordre à grande distance et la périodicité ne sont pas deux concepts intimement liés. On définit alors comme quasicristalline une structure ordonnée, avec une symétrie dans l'espace réciproque définie, mais sans le requis de l'invariance par translation et, par conséquent, sans réseau de Bravais. Ici il est intéressant de souligner que la génération de cette phase solide de symétrie icosaédrique et avec un ordre à longue portée, n'est pratiquement pas décrite expérimentalement, malgré l'importance que revêt cette question dans le domaine spécifique des quasicristaux, et de celui général de la croissance cristalline.

#### I.A.2] UN CRISTAL A SIX DIMENSIONS

On vient ici de donner la définition du quasicristal, comme structure parfaitement ordonnée, mais sans aucune périodicité.

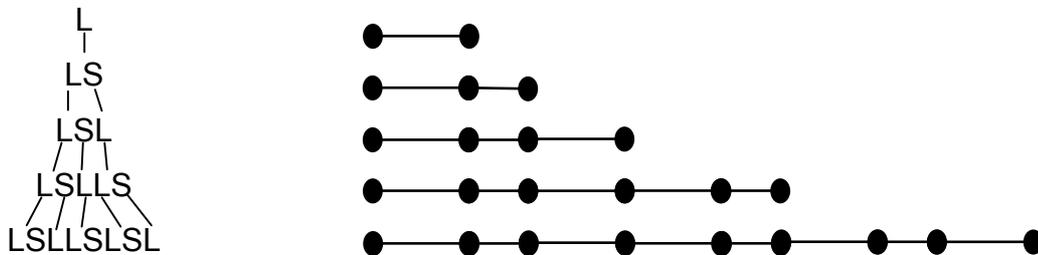
Dans ce paragraphe, on propose un exemple de structure quasipériodique à une dimension, générée par deux méthodes différentes. Le but ici n'est pas de donner une description complète et opérationnelle de ces méthodes (on en trouve une explication très complète dans le livre « Quasicrystals : a Primer » [7]), mais d'introduire des concepts et un lexique largement employés en quasicristallographie.

Un exemple de suite quasipériodique à une dimension est la chaîne de Fibonacci, succession de segments longs (dénotés L) et courts (S), qui se suivent de façon aperiodique. Cette suite se construit par itération à partir d'une séquence de départ et deux règles d'inflation. Ces règles garantissent un ordre à grande distance, car elles déterminent de façon univoque l'alternance des deux types de segments. L'algorithme qui permet de construire cette chaîne est décrit dans la Table 1.

La construction de la suite de Fibonacci par règles d'inflation est simple, et utile pour visualiser ce que peut être un quasicristal à une seule dimension. Cependant cette approche par inflation pose des limites du point de vue opérationnel : faute de périodicité tous les calculs doivent être faits numériquement et, en principe, sur une chaîne de longueur infinie. A partir de la transformée de Fourier, on peut noter que lorsqu'on applique cet opérateur à une structure quasipériodique, cela donne lieu à un spectre dans l'espace réciproque qui présente une infinité de pics singuliers. Ces pics ont une répartition dense dans l'espace réciproque et donc difficile à interpréter et à manipuler.

**Table 1 : Suite de Fibonacci**

La suite de Fibonacci se construit à partir de deux segments de base, un Long (L) et un Court (S), qui alternent suivant deux règles d'inflation. On part d'une succession donnée, qui dans le cas plus simple est un seul segment Long. Puis on applique par récurrence les deux règles d'inflation qui consistent à substituer, à chaque pas, chaque segment long par un long et un court ( $L \rightarrow LS$ ) et chaque segment court par un long ( $S \rightarrow L$ ). A chaque étape on répète cette opération jusqu'à obtenir une chaîne de la longueur voulue.



Pour cette raison il est intéressant d'introduire une autre approche, dite de « coupe » [8]. Cette approche permet d'obtenir une structure quasipériodique par projection, à partir d'une structure périodique de plus haute dimensionnalité. L'idée prend son origine essentiellement dans le fait que, dans une suite quasipériodique, comme par exemple celle de Fibonacci, la position d'un point est déterminée par deux nombres entiers,  $n$  et  $n'$ , qui représentent le nombre de segments longs (L) et courts (S) précédant le point en question. Donc la position  $x$  d'un point s'exprime :

$x_{n,n'} = nS + n'L$ . Il est intéressant de remarquer que dans un cristal parfait et sans décoration un seul indice entier est suffisant pour déterminer la position  $x$  d'un atome à une dimension. Deux indices suggèrent que l'on peut repérer le point  $x_{n,n'}$  dans un espace à deux dimensions.

La suite quasipériodique s'obtient alors par une opération de projection de la structure périodique à  $m$  dimensions ( $m=2n$  pour l'arrangement icosaédrique) sur un sous-espace « réel » de dimension  $n$ , comme on le montre dans la Table 2.

On introduit alors le concept d'espace « parallèle » et d'espace « perpendiculaire », où l'espace parallèle est le sous-espace physique où on mesure les positions atomiques, et l'espace perpendiculaire est le sous-espace orthogonale au précédent.

Cette approche, bien qu'elle « coûte » le passage à une dimension double, dans ce cas permet de récupérer toutes les simplifications permises par l'invariance par translation. Par exemple, le calcul analytique de la transformée de Fourier d'un réseau de Bravais est une opération aisée, alors que, nous l'avons déjà noté, la même opération sur une suite quasipériodique doit se faire par voie numérique. Pour calculer la transformée de Fourier d'une structure quasipériodique, il est alors plus simple de procéder en deux étapes : déterminer l'espace réciproque de dimension double, où on se sert de la périodicité, puis projeter le résultat sur l'axe « parallèle » (voir Table 3). De cette manière, chaque point de l'espace réciproque sera repéré de façon univoque par deux indices entier  $b$  et  $b'$ , exactement comme dans l'espace direct à chaque point on associait deux chiffres entier  $n$  et  $n'$ . De plus, comme le montre la Table 3, la définition opérationnelle de la notion de pic dans l'espace réciproque devient claire et simple aussi pour une structure quasipériodique.

L'intérêt cristallographique est évident :  $b$  et  $b'$  déterminent la position et l'intensité de chaque pic dans l'espace réciproque. On obtient donc une indexation des positions des pics dans l'espace réciproque, même si à chaque point de l'espace on peut associer un pic.

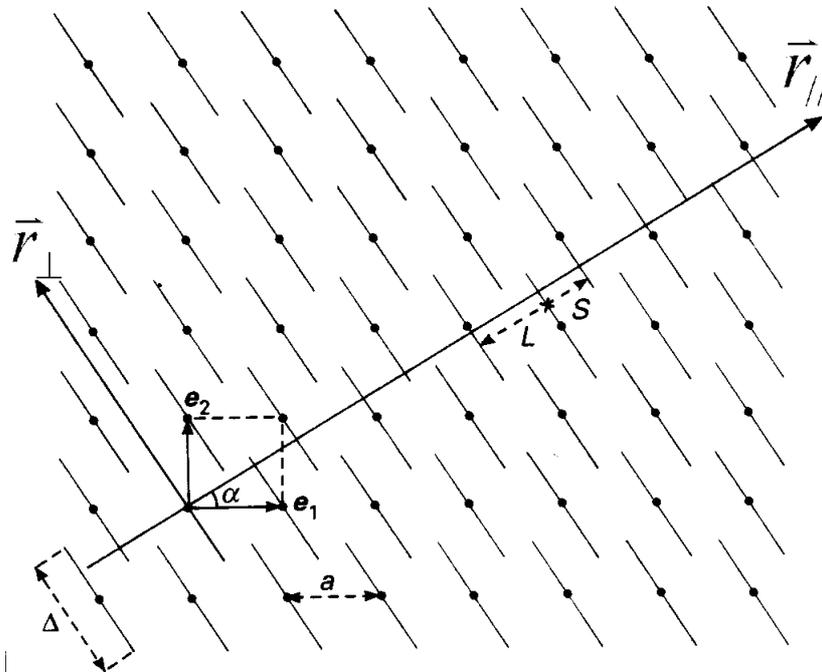
Un point remarquable de la méthode de *coupe* est qu'elle peut être étendue formellement au cas tridimensionnel, donc au cas d'un quasicristal réel. Une partie des modèles couramment utilisés pour décrire la structure des quasicristaux réels, est issue d'un affinement qui se sert largement de la méthode de coupe : un réseau de Bravais cubique à six dimensions est décoré en associant à chaque point une « *surface atomique* ». La surface atomique est l'objet dans l'espace direct à six dimensions qui décore le réseau de Bravais. Lors de la projection dans l'espace réel, cette surface atomique donne les lieux exacts des positions atomiques dans la structure quasipériodique.

**Table 2 : La Méthode de Coupe**

Une structure quasipériodique à une dimension est générée à partir d'un réseau périodique de dimension deux, par une opération de coupe. Dans le dessin, un réseau carré, de paramètre  $a$ , est projeté sur la droite  $r_{//}$ , qui représente l'espace réel (espace *parallèle*). Chaque point du réseau est identifié par un couple de nombre entier,  $n$  et  $n'$ , et il est décoré par un trait de longueur  $\Delta$  (dit *surface atomique*) perpendiculaire à la droite  $r_{//}$ . A chaque trait qui a une intersection avec la droite correspond un point dans l'espace parallèle. La nature, périodique ou apériodique, de la suite de points ainsi générée est déterminée par la pente de la droite  $r_{//}$ . La suite de Fibonacci correspond à un angle  $\alpha=31.7^\circ=\text{Arctg } \tau$  ( $\tau$  est le nombre d'or). Formellement l'opérateur de coupe s'écrit :

$$\rho = (\eta * \Lambda_a) \cdot \mu_{//}$$

où  $\rho$  est la distribution des points le long de la droite  $r_{//}$ ,  $\mu_{//}$  est une fonction qui vaut l'unité sur cette droite et zéro partout ailleurs.  $\Lambda_a$  représente le réseau carré à deux dimensions et  $\eta$  est une fonction qui vaut 1 sur le segment  $\Delta$  et zéro ailleurs. L'opérateur de convolution est noté '\*' et la multiplication simple est écrite '·'.



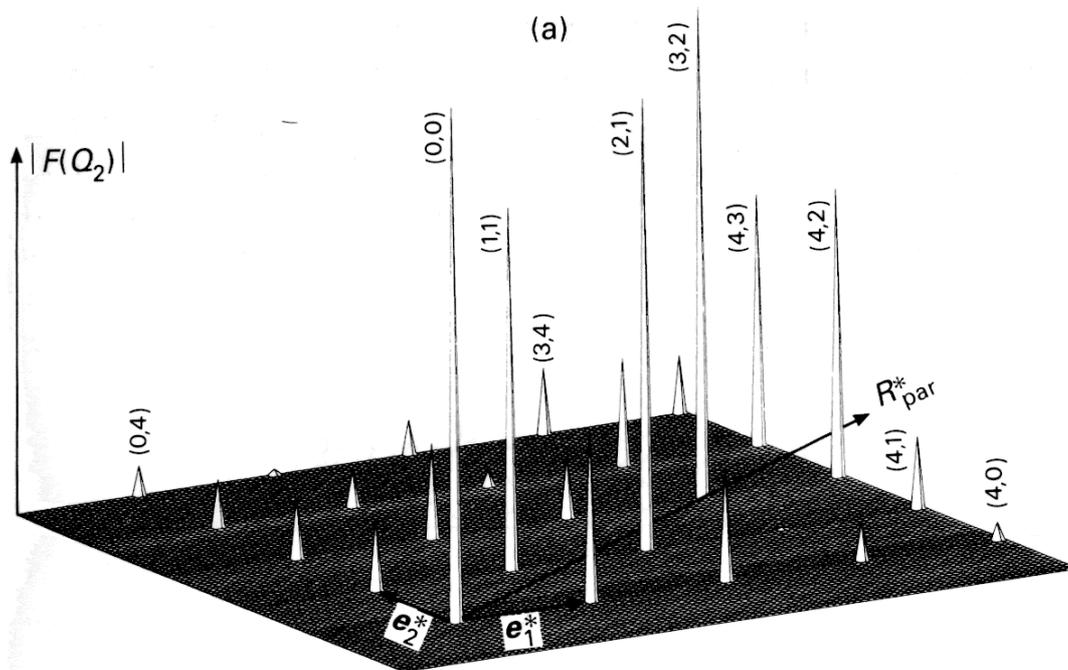
**Table 3 : L'espace réciproque d'un quasicristal**

La transformée de Fourier d'une chaîne quasipériodique se calcule facilement à l'aide de la méthode de *coupe*. Dans la Table 2, on a vu l'expression formelle de l'opération de projection d'un réseau carré  $\Lambda$ , de période  $a$ , sur l'espace parallèle  $r_{//}$  :

$$\rho = (\eta * \Lambda_a) \mu_{//}$$

La transformée de Fourier  $\tilde{\rho}$  consiste à transformer chaque élément en tenant compte du fait que les produits de convolution deviennent des produits simples et vice versa. La transformée de Fourier d'un réseau carré de maille  $a$  est un autre réseau carré de maille  $2\pi/a$ , la fonction créneau  $\eta$  se transforme en sinus cardinal, et  $\mu_{//}$  se transforme en  $\mu_{\perp}$  :

$$\tilde{\rho} = (\tilde{\eta} \cdot \tilde{\Lambda}_{2\pi/a}) * \tilde{\mu}_{//} = (\tilde{\eta} \cdot \tilde{\Lambda}_{2\pi/a}) * \mu_{\perp}$$



A chaque point  $Q$  de l'espace réciproque à deux dimensions (indexé par deux entiers  $h$  et  $h'$ ) est alors associé un point sur la droite  $q_{//}$  qui représente la composante parallèle du vecteur de diffusion, ou autrement dit la distance d'un point du réseau réciproque de l'origine.

A la composante perpendiculaire  $q_{\perp}$  du vecteur de diffusion est associée l'intensité du pic, qui est modulée par le sinus cardinal issu de la transformée de Fourier  $\tilde{\eta}$  de  $\eta$ :

$$I(q_{\perp}) = \left| \Delta \left( \sin \frac{q_{\perp} \Delta}{2} \right) / \left( \frac{q_{\perp} \Delta}{2} \right) \right|^2$$

Les relations qui relient les parties parallèle et perpendiculaire du vecteur de diffusion aux indices  $h$  et  $h'$  sont les suivantes :

$$\begin{cases} q_{\parallel} = \frac{2\pi}{a} \frac{1}{\sqrt{2+\tau}} (h + h' \tau) \\ q_{\perp} = \frac{2\pi}{a} \frac{1}{\sqrt{2+\tau}} (h - h' \tau) \end{cases}$$

On obtient ainsi une description complète de l'espace réciproque d'une chaîne de Fibonacci. La procédure s'étend respectivement à 6D pour l'hyperespace et à 3D pour la description des structures réelles dans l'espace à trois dimensions.

Il est ici remarquable qu'une structure quasipériodique idéale et parfaite est complètement définie si on se donne la maille du réseau de Bravais à six dimensions et les surfaces atomiques. Ensuite ce cristal à six dimensions est projeté dans l'espace parallèle à trois dimensions, pour obtenir la structure atomique infinie à trois dimensions du quasicristal. Parmi ces modèles on cite, pour le quasicristal AlPdMn, le modèle de M. Boudard *et al.* [9], que nous utilisons comme modèle de référence pour comprendre et interpréter une partie de nos résultats expérimentaux.

### I.A.3] PREPARATION DES QUASICRISTAUX

Les premiers quasicristaux observés, comme ceux de la famille Al-Mn, étaient préparés par trempe rapide depuis l'état liquide, avec des vitesses de refroidissement pouvant atteindre plusieurs millions de Kelvin par seconde [10]. Cela avait pour but de geler un état métastable, état quasicristallin, sans laisser le temps à l'alliage de s'organiser sous une forme cristalline, énergétiquement plus favorable [11]. Malheureusement cette technique ne permet pas d'obtenir

de mono(quasi)cristaux macroscopiques, car les rubans ainsi produit sont poly(quasi)cristallins, avec une taille caractéristique des grains de l'ordre du micron.



Figure I-4 : Echantillon de AlPdMn produit par tirage Czochralski. Cette méthode permet d'obtenir des échantillons quasicristallins avec un seul domaine (monograins), de plusieurs centimètres de longueur et d'un diamètre pouvant atteindre le centimètre [12]. L'échelle dans la figure est en centimètre.

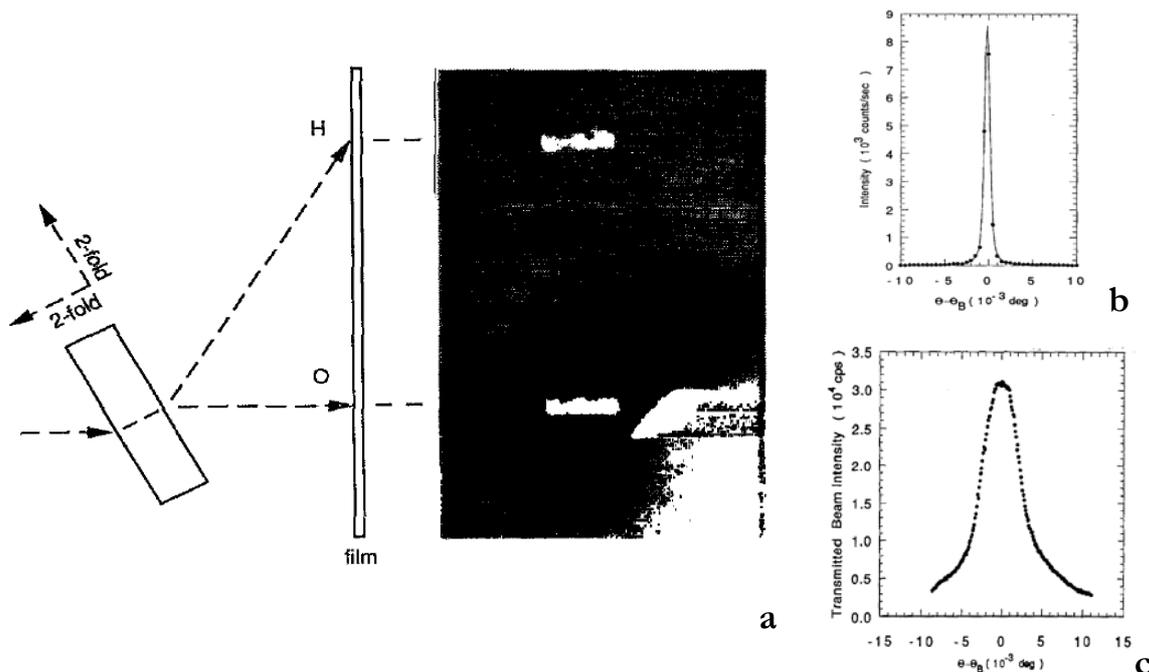


Figure I-5 : Observation de l'effet Borrmann dans le quasicristal AlPdMn [13] [14]. a) Le quasicristal est, à cause de son épaisseur, complètement opaque aux rayons X, qui sont entièrement absorbés. En position de Bragg (voir le pic de diffraction **H** et figure b) le quasicristal devient transparent aux rayons X (**O** et figure c). Cette diminution drastique de l'absorption, en position de Bragg, est un effet dynamique de la diffraction, qui sera discuté en détail dans le chapitre V.

La découverte des quasicristaux [15] du type AlPdMn et AlCuFe, stables à haute température, a permis de transférer aux quasicristaux des techniques de tirage largement employées dans la croissance des monocristaux. Ces techniques (Bridgman et Czochralski) se basent, comme les

méthodes de trempe, sur le déplacement d'une interface liquide/solide, mais avec une vitesse de déplacement de cette interface qui est extrêmement lente. Cela permet, de nos jours, de préparer des monograins de quasicristal de plusieurs centimètres de taille, comme le lingot montré en Figure I-4. Ces lingots ont une qualité structurale qui se compare à celle des meilleurs monocristaux.

La très bonne qualité structurale de ces quasicristaux a été prouvée par les nombreuses expériences de diffraction de rayons X, et notamment par la mise en évidence d'effets dynamiques de diffraction [13][14], comme l'effet Bormann (voir Figure I-5) (nous commenterons en détails dans le chapitre V).

#### I.A.4] PROPRIETES REMARQUABLES DES QUASICRISTAUX

Les quasicristaux produits jusqu'à présent sont constitués pour l'essentiel d'éléments métalliques, comme l'aluminium et des éléments de transition (Mn, Pd, Cu, Fe, Re, ...). Cependant les propriétés de ces alliages diffèrent sensiblement des propriétés typiques des métaux, aussi bien du point de vue des propriétés électroniques et de transport que des propriétés mécaniques. De nos jours on peut affirmer, sur une base expérimentale et théorique, qu'il s'agit pour la plupart de propriétés intrinsèques aux quasicristaux et à leurs approximants, qui sont des intermétalliques cristallins dont la composition est proche de celle du quasicristal et la structure atomique similaire.

##### I.A.4.a) Propriétés de transport

En ce qui concerne les propriétés de transport, la différence entre les quasicristaux et les métaux qui les constituent est frappante : la résistivité à température ambiante des systèmes quasicristallins est bien plus élevée que celle habituellement mesurée sur des métaux purs ou sur des alliages métalliques. Pour fixer les idées, on donne quelques ordres de grandeur : les premiers quasicristaux métastables de la famille Al-Mn avaient une résistivité de 100-500  $\mu\Omega\cdot\text{cm}$  à 300 K [16], c'est à dire deux ordres de grandeur plus élevée que celle de l'aluminium pur.

Avec la découverte de quasicristaux stables (AlPdMn, AlCuFe), et l'amélioration de leur élaboration, on a assisté à une augmentation progressive de la résistivité à température ambiante. Récemment, on a été capable de produire des échantillons de AlPdRe dans la phase icosaédrique, dont la résistivité est de l'ordre de 10  $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$  à 300 K. Cette valeur de la résistivité se compare à celle des semi-conducteurs, qui est comprise entre 10 et 100  $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$ , pour des dopages élevés.

Déjà, à partir de ce type de mesure, on s'aperçoit que les quasicristaux sont plus proches des semi-conducteurs dopés que des métaux. Il faut par ailleurs remarquer que l'amélioration de leur qualité structurale a été accompagnée par une augmentation progressive de la résistivité. Ce comportement est à l'opposé de celui des cristaux métalliques, dont la résistivité augmente avec la densité de défauts.

Significative est aussi l'évolution de la résistivité en fonction de la température, qui différencie un isolant d'un mauvais conducteur. En fait, les électrons dans les métaux sont diffusés essentiellement par les défauts et par les phonons. On observe donc une diminution de la résistivité lorsque la température d'un métal diminue : un métal idéal est parfaitement conducteur à température nulle. Ainsi les quasicristaux ont un comportement opposé à celui des métaux dont ils sont constitués : à basse température, la conductivité des quasicristaux stables diminue drastiquement. Les échantillons de AlPdRe, par exemple, deviennent environ cent fois plus résistifs lorsque la température passe de 300 à 4 Kelvin, avec une résistivité qui approche  $1 \Omega \cdot \text{cm}$  à 4 K.

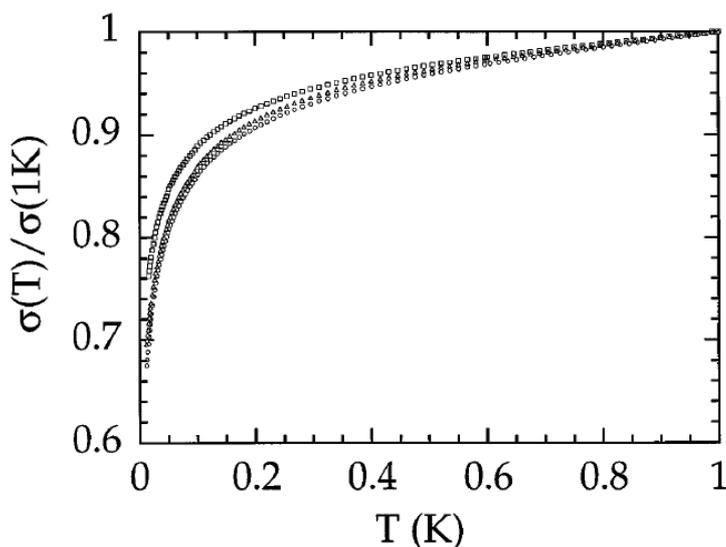


Figure I-6 : Conductivité de la phase icosaédrique AlPdRe en fonction de la température.

Des mesures récentes à très basse température (entre 20 mK et 1 Kelvin) ont confirmé le comportement essentiellement isolant du quasicristal AlPdRe, dont la conductivité décroît rapidement en dessous de 600 mK, comme le montre la Figure I-6 [17]. Ces expériences ont mis

en évidence un comportement à très basse température qui s'approche nettement de celui des isolants de Mott-Anderson [18], avec une conductivité qui est prévue être nulle à température nulle.

#### I.A.4.b) Propriétés électroniques

Les mesures de résistivité sur les quasicristaux ont montré, nous l'avons vu, des propriétés de transport étonnantes pour des alliages métalliques, avec un comportement isolant à très basse température.

Dans le but de mieux comprendre ce comportement et de le mettre en relation avec les propriétés électroniques du quasicristal, des analyses spectroscopiques ont démarré sur ce type de matériaux. L'idée est de sonder la structure électronique au voisinage du niveau de Fermi ( $E_F$ ) pour observer l'ouverture éventuelle d'un gap dans la densité d'états. A présent trois types de mesures contribuent à notre connaissance de la structure électronique des quasicristaux à proximité du niveau de Fermi : la spectroscopie de rayons X mous [19][20][21], la photoémission UPS (Ultraviolet Photoemission Spectroscopy) et la spectroscopie à effet tunnel (STS : Scanning Tunneling Spectroscopy [22] [23]).

La spectroscopie de rayons X mous permet de sonder la structure électronique en volume, même si sa résolution est limitée. Elle a contribué à la mise en évidence d'un affaiblissement de la densité d'états au voisinage du niveau de Fermi.

Les mesures de photoémission consistent à éclairer une surface avec un faisceau de lumière monochromatique, dans le domaine de l'ultraviolet. L'énergie cinétique des électrons photoémis est égale à la différence entre l'énergie des photons incidents et leur énergie de liaison. Il est ainsi possible de remonter à la forme de la bande de valence, compte tenu du fait que le nombre d'électrons collectés en fonction de leur énergie de liaison est proportionnel à la densité d'états à cette énergie. Il est clair qu'une telle mesure ne donne accès qu'aux états pleins, et que par conséquent, elle ne permet pas d'explorer toute la bande de conduction. Il faut aussi remarquer que, étant donnée la faible longueur d'échappement des électrons (de l'ordre de quelques nanomètres) il s'agit essentiellement d'une mesure de surface. Cela implique la nécessité d'avoir une surface propre et bien préparée.

La Figure I-7a montre le résultat d'une expérience de photoémission conduite par T. Schaub *et al.* [24] sur une surface du quasicristal AlPdMn, au LURE. La surface de l'échantillon est préparée sous ultravide par bombardement ionique et recuit, suivant un protocole devenu désormais

standard. La forme de la bande de valence mesurée sur une surface quasicristalline est comparée à celle d'un échantillon métallique de référence. La densité d'états, quasiment constante pour l'échantillon métallique jusqu'au niveau de Fermi, décroît lentement dans le cas du quasicristal, au dessous du niveau de Fermi. Il est aussi intéressant de remarquer la différence entre la courbe mesurée sur une surface quasicristalline et celle obtenue sur la surface du même quasicristal, rendue amorphe par le bombardement ionique, mais avec une composition chimique proche ( $\text{Al}_{50}\text{Pd}_{40}\text{Mn}_{10}$ ) de celle du quasicristal. Cela va dans le sens d'une influence de la structure du quasicristal sur la structure électronique.

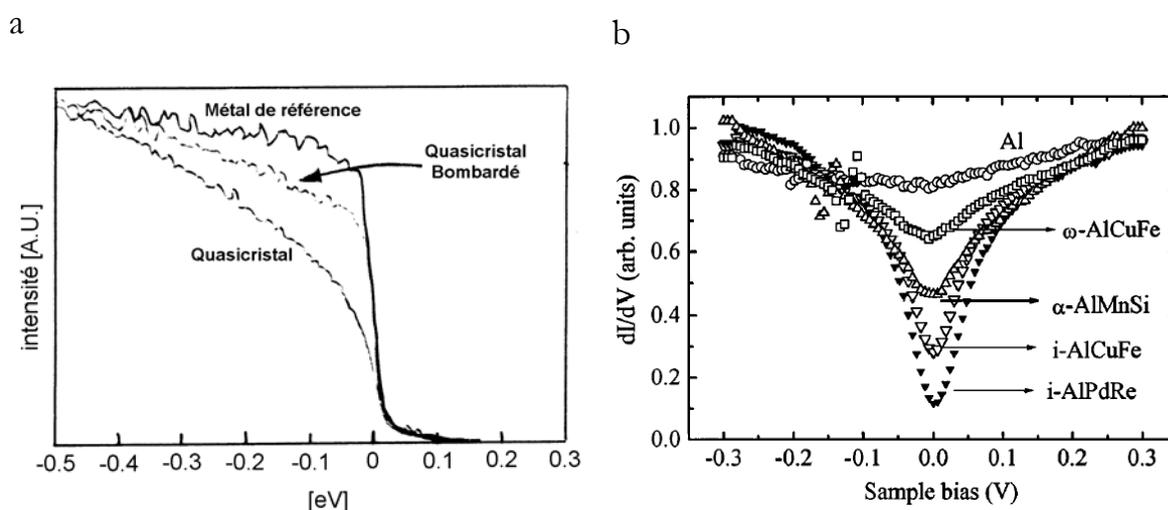


Figure I-7 : a) Mesure de photoémission UPS. Densité électronique au dessous du niveau de Fermi pour un échantillon métallique de référence, sur le quasicristal bombardé et sur la surface quasicristalline. b) Spectroscopie à effet tunnel au travers de la couche d'oxyde, sur différents quasicristaux et approximants.

Ce résultat confirme les mesures de spectroscopie à effet tunnel, qui montrent l'ouverture d'un pseudo gap au niveau de Fermi. Dans ce type d'expérience, on laisse la surface du quasicristal s'oxyder spontanément à l'air. On sait qu'une couche d'oxyde isolant de faible épaisseur se forme proche de l'oxyde passivant à la surface de l'aluminium. Ainsi cette couche est alors utilisée comme barrière d'une jonction tunnel entre le quasicristal et la pointe métallique d'un microscope à effet tunnel. Une tension  $V$ , appliquée entre la pointe et l'échantillon induit un courant tunnel  $I$  au travers de la barrière. La mesure de ce courant en fonction de la tension appliquée donne accès à la densité d'états  $g(E_F+V)$ , qui est proportionnelle à la dérivée logarithmique :

$$(I-1) \quad g(E_F + V) \propto \frac{d}{dV} \ln \frac{I(V)}{V}$$

Le résultat expérimental est présenté dans la Figure I-7b, pour l'aluminium pur et différentes phases quasicristallines ou approximantes [25]. L'expérience montre une diminution importante de la densité électronique au niveau de Fermi pour les quasicristaux, et notamment pour le plus résistif d'entre eux : l'échantillon de AlPdRe. Par contre, il faut noter que, à la différence des semi-conducteurs et des isolants, la densité d'états n'est pas tout à fait nulle au niveau de Fermi, donc on n'est pas en présence d'un isolant conventionnel. Ce type de spectre est tout de même analogue à ceux qui présentent un gap, d'où la définition de pseudo gap.

Ainsi ces références expérimentales soulignent les particularités des quasicristaux quant à leurs propriétés électroniques. Imaginer le comportement d'un électron dans une structure quasipériodique pouvait laisser penser à des propriétés spectaculaires. C'est une réalité expérimentale très bien établie et, à côté des spécificités structurales, une caractéristique des matériaux de la famille des quasicristaux.

#### I.A.4.c) Propriétés Mécaniques

Au niveau des propriétés mécaniques, les quasicristaux ont montré des propriétés qui les rendent intéressants aussi bien sur le plan conceptuel que du point de vue des applications industrielles.

Les échantillons quasicristallins ont montré une dureté [26] qui est du même ordre de grandeur que celle du silicium [27], voir plusieurs fois plus grande que celle des autres alliages à base d'aluminium [28]. Cette dureté est accompagnée d'un comportement fragile en fracture, qui différencie encore une fois les quasicristaux des alliages conventionnels.

On observe par ailleurs une résistance à la corrosion remarquable, avec formation à la surface d'une couche d'oxyde passivante, qui ne dépasse pas les quelques nanomètres même dans des milieux fortement oxydants. Ce comportement n'est pas spécifique des quasicristaux. Il est relié aux caractéristiques isolantes de l'oxyde qui se forme à la surface (l'oxyde qui se forme sur AlPdMn, par exemple, est essentiellement un oxyde d'aluminium  $Al_2O_3$ ) [29]. Toutefois les propriétés mécaniques sont intéressantes du point de vue des applications technologiques, surtout si l'on tient compte des propriétés tribologiques propres aux quasicristaux.

Un comportement spécifique des quasicristaux peut être identifié dans le comportement des dislocations et son influence sur les propriétés mécaniques [30]. Les dislocations dans les cristaux sont parfaitement définies par leurs vecteurs de Burgers et elles ont la caractéristique de laisser

invariant le réseau cristallin loin de la dislocation. Dans un quasicristal il n'est pas possible de créer une dislocation sans créer, en même temps, un champ de défauts ponctuels supplémentaires : *les défauts de phasons*. Le vecteur de Burgers, dans les quasicristaux, peut se définir uniquement dans l'espace à six dimensions. Cela signifie que ce vecteur présente toujours aussi bien la composante dans l'espace parallèle que celle dans l'espace perpendiculaire : la composante parallèle décrit la dislocation proprement dite et la composante perpendiculaire est associée à l'apparition du champ de défauts de phasons (elle n'a pas, d'ailleurs, un caractère intrinsèque).

La conséquence immédiate est que, lorsqu'une dislocation se déplace au travers d'un quasicristal, elle laisse une trace de son passage. Ce comportement, typique des quasicristaux, a des conséquences importantes sur les propriétés mécaniques des quasicristaux, qui deviennent de plus en plus ductiles lorsqu'ils sont sollicités à haute température.

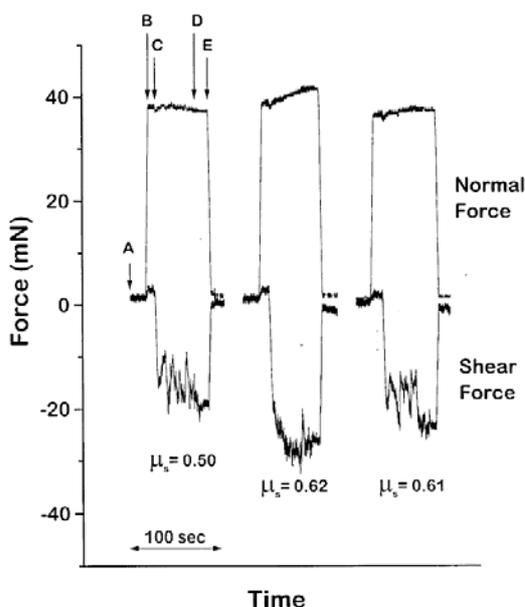


Figure I-8 : Mesures de friction entre deux surfaces propres du quasicristal AlPdMn. La courbe du haut représente la force normale et celle du bas la force tangentielle à la surface. Le coefficient de frottement, défini comme le rapport entre ces deux forces, est ici bien défini. Cela signifie que l'on est pas en présence d'un comportement du type 'stick-slip' qu'on observe généralement entre deux surfaces de métaux propres.

Des expériences montrent que les quasicristaux présentent une faible adhésion, et un coefficient de frottement faible, comparé à celui des métaux [31]. Jusqu'à présent ces connaissances reposaient sur des expériences de tribologie réalisées à l'air, sans préparation spécifique de la surface, et en régime d'usure [32]. Malgré une mise en évidence nette de ce comportement, cela signifie qu'il est difficile de déterminer l'origine de ce faible frottement. Notamment la question était de savoir jusqu'à quel point il s'agit d'une propriété intrinsèque au quasicristal, et dans quelle mesure l'oxyde et la rugosité de surface contribuent à cet aspect.

Des expériences récentes [33] ont montré que les propriétés de glissement de quasicristaux persistent pour des surfaces nettoyées et préparées en ultravide par bombardement et recuit [34]. Les résultats sont montrés en Figure I-8 : deux surfaces quasicristallines sont mises en contact (à l'instant  $A$ , sur la courbe) et une force de compression est appliquée à l'instant  $B$ . Puis (point  $C$ ) une force tangentielle fait glisser les deux échantillons, l'un par rapport à l'autre. Le rapport entre la force tangentielle et la force normale définit le coefficient de frottement  $\mu$ . Le coefficient de frottement ainsi mesuré est de  $\mu = 0.6$  pour des surfaces préparées en ultravide. Cela est remarquable, car il est connu que deux échantillons du même matériau (silicium, aluminium, cuivre, ...) et nettoyés en ultravide, ont tendance à coller quand ils entrent en contact. Il est donc impossible, dans ces conditions, de définir le coefficient de frottement, car le déplacement entre les deux échantillons ne se fait pas à vitesse constante, mais par sauts, avec un comportement dit de « collage et glissement ».

Ce comportement met en évidence un comportement qui semble être spécifique aux quasicristaux. Une oxydation contrôlée conduit à une faible diminution du coefficient de frottement.

Ce comportement pose de nombreuses questions. Par exemple, comme cela est suggéré par les résultats, y a-t-il une influence de la structure quasicristalline sur une plasticité de la surface conduisant à une tribologie spécifique aux quasicristaux.

## I.B – LES SURFACES

Pour aborder le problème des surfaces des quasicristaux, nous introduisons ici en quelques pages quelques éléments essentiels utilisés en physique des surfaces des cristaux. Ces pages sont proches des textes de base sur la physique des surfaces (Zangwill [35]), De fait, elles n'ont aucune originalité et suivent la présentation habituelle : thermodynamique, morphologie, structure, croissance, réactivité chimique. Seul le paragraphe I.B.5 (Alliages et Surfaces) n'apparaît pas dans ces ouvrages. C'est un sujet de recherche récent sur les alliages binaires de métaux de transition pour l'essentiel. On s'aperçoit là combien les quasicristaux sont en physique des surfaces un sujet de frontière d'une grande difficulté, qui a fait l'objet d'un cours lors de l'*École d'Ansois* sur les quasicristaux[36].

## I.B.1] THERMODYNAMIQUE

I.B.1.a) Energie de Surface

Pour introduire les concepts d'énergie de surface et d'interface en physique du solide, on se sert de la thermodynamique. L'énergie interne  $U$  d'un solide, chimiquement homogène, s'écrit comme une fonction du nombre de particules qui le constituent, du volume occupé et de l'entropie associé au solide  $U(S,V,N)$  et donc:

$$(I-2) \quad dU = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_{V,N} dS + \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_{S,N} dV + \left. \frac{\partial U}{\partial N} \right|_{V,S} dN$$

Avec les relations  $\left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_{V,N} = T$ ,  $\left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_{S,N} = -p$  et  $\left. \frac{\partial U}{\partial N} \right|_{V,S} = \mu$  qui définissent la température, la pression et le potentiel chimique.

On voit immédiatement que aucun terme de surface n'apparaît dans cette expression, ce qui signifierait que l'énergie totale du solide ne varie pas lors de la formation d'une surface. Cependant l'expérience nous dit qu'un système n'augmente pas spontanément sa surface. Au contraire : les gouttes des liquides, avec leur forme sphérique, minimisent leur surface à l'équilibre. Ainsi deux gouttes d'eau qui entrent en contact fusionnent, pour diminuer leur excès de surface. Le même phénomène s'observe aussi à l'état solide : deux surfaces propres et du même matériau (aluminium, silicium) ont tendance à se souder si elles entrent en contact. Cela suggère d'ajouter un terme, proportionnel à la taille de la surface, à l'énergie interne d'un solide :

$$(I-3) \quad dU = TdS - pdV + \mu dN + \left. \frac{\partial U}{\partial A} \right|_{S,V,N} dA$$

où on appelle ***Tension Superficielle*** le terme

$$(I-4) \quad \left. \frac{\partial U}{\partial A} \right|_{S,V,N} = \gamma$$

Alors pour un système homogène où  $S(\lambda V, \lambda N, \lambda U) = \lambda S(V, N, U)$ , on peut intégrer et écrire l'énergie interne du système comme suit :

$$(I-5) \quad U = TS - pV + \mu N + \underbrace{\gamma A}_{\text{surface}}$$

### I.B.1.b) Signification de $\gamma$

Le paramètre  $\gamma$ , représente l'énergie nécessaire pour créer une surface  $A$  unitaire. Mais qu'est-elle son interprétation microscopique ? Comment peut-on avoir une idée quantitative de ce paramètre ?

En général, on distingue trois approches simples pour décrire  $\gamma$  : la méthode des liaisons coupées, le modèle de Jellium et la méthode des liaisons fortes pour les métaux de transition.

Cette dernière approche, développée en détails dans Désjonquères et Spanjaard [37], souligne la définition de l'énergie de surface en l'absence d'une interaction de paire entre atomes.

La méthode des liaisons coupées est brutale et euristique, mais très visuelle. En première approximation il s'agit de l'énergie nécessaire pour couper un certain nombre de liaisons chimiques à chaque atome qui se trouve à la surface. Un modèle simple consiste à considérer seulement les liaisons avec les premiers voisins, et à faire l'hypothèse que l'énergie fournie pour créer la surface est directement proportionnelle au nombre de liaisons coupées pour chaque atome de la surface. Dans ce modèle, on associe à chaque liaison une énergie  $\varepsilon$ . Il est clair que dans la réalité cette énergie dépend du nombre de liaisons coupées, car la configuration électronique d'un atome évolue afin de minimiser l'énergie, une fois qu'un des premiers voisins a été enlevé. Il faudrait donc calculer, toutes les énergies  $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_n$  nécessaire à enlever le premier, le deuxième, ..., le n-ième atome. Bien que cette deuxième approche soit, du point de vue quantitatif, plus précise que la précédente, on verra que le modèle, qui considère tous les  $\varepsilon_n \equiv \varepsilon$ , permet déjà de comprendre plusieurs aspects des surfaces, du moins au niveau qualitatif.

Le modèle de Jellium, des noyaux fixes et un gaz d'électrons libres, montre une énergie de surface à l'ordre zéro déterminée par le changement d'énergie cinétique des électrons lors de la création de la surface.

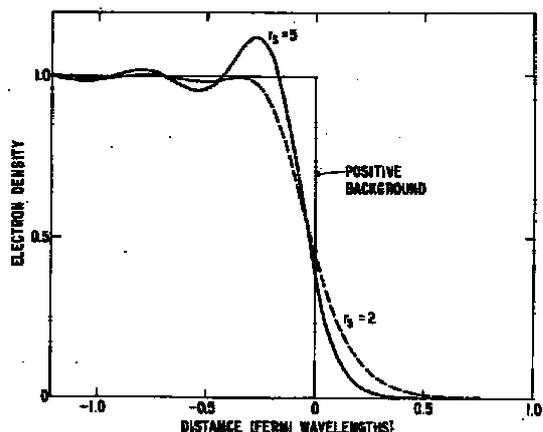


Figure I-9 :Densité électronique à proximité de la surface d'un métal

Rendue quantitative par les travaux de type Lang [38] elle rend compte de la charge dipolaire à la surface, de l'extension du nuage électronique, de l'influence des propriétés électroniques et des excitations de basse énergie sur les propriétés des surfaces. Cette approche simple a pour but de fixer le contexte de notre travail expérimental. Elle ne présente donc pas les calculs plus récents basés sur des méthodes *ab initio* qui n'ont d'ailleurs pas été utilisées pour les quasicristaux.

I.B.1.c)  $\gamma$ -plot et formes d'équilibre

Le modèle des liaisons coupées, que l'on peut assimiler à un modèle de Ising, décrit dans le paragraphe précédent est très utile pour avoir une première idée de la valeur du paramètre  $\gamma$  en fonction de la direction par rapport à un axe cristallographique, et par conséquent de mieux comprendre les formes d'équilibre d'un cristal, au moins empiriquement.

Il est connu qu'un cristal à l'équilibre présente des facettes très marquées et de haute symétrie. Depuis Wulff [39] en 1901 on dispose d'une construction permettant d'expliquer et de construire ces formes d'équilibre. On peut la présenter à partir de considérations microscopiques.

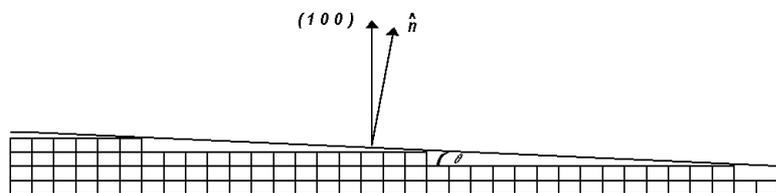


Figure I-10 : Une surface vicinale. L'angle  $\theta$  est l'angle entre la normale au plan de clivage et l'axe cristallographique (100).

Il s'agit de calculer la tension superficielle  $\gamma$  en fonction de la direction cristallographique perpendiculaire à la surface. Dans la Figure I-10 on voit un cristal cubique, coupé suivant une direction qui diffère d'un angle  $\theta$  de celle de l'axe cristallographique (100). Le nombre de

marches de hauteur  $a$  est proportionnel à  $|\sin \theta|/a$ , et  $\beta$  est l'énergie de formation d'une marche. La tension de surface, pour des angles  $\theta$  petits, peut s'écrire :

$$(I-6) \quad \gamma(\theta) = \gamma(0) + (\beta/a)|\theta|$$

La valeur absolue de  $\theta$  traduit le fait que la fonction  $\gamma(\theta)$  a un minimum pour chaque plan cristallographique, comme le montre la Figure I-11.a. A partir de cette étude, Wulff a donné une construction qui permet de calculer la valeur de la tension superficielle pour un angle  $\theta$  quelconque, si on connaît la forme d'équilibre du cristal. Réciproquement en connaissant  $\gamma(\theta)$  on peut trouver la forme d'équilibre, c'est à dire la nature des facettes et leur extension.

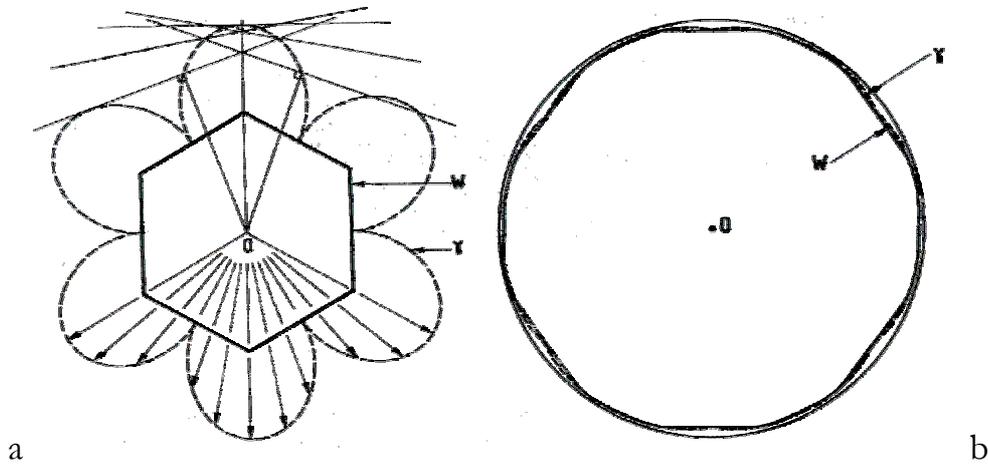


Figure I-11 : Construction de Wulff des formes d'équilibre en fonction du  $\gamma$ -plot pour un cas fortement anisotrope (a) et pour un cas légèrement anisotrope (b).

Cela donne une explication du facettage d'un cristal à l'équilibre thermodynamique, en terme énergie de formation d'une surface. Notamment ce modèle permet de prévoir le type de facettes qui apparaissent et leur extension relative, puisque leurs tailles sont reliées à leurs énergies de formation.

Dans la pratique, et particulièrement dans le contexte des quasicristaux, il est intéressant de remarquer que les surfaces les plus denses sont souvent celles qui présentent le plus petit nombre de liaisons coupées, et donc celles qui présentent la plus faible énergie de surface et dont l'extension est la plus grande.

Cette démarche a été appliquée à l'étude des formes d'équilibre du quasicristal AlPdMn [40]. Il est bien connu que les quasicristaux présentent des formes de croissance bien définies avec des

facettes développées, ainsi que des trous facettés, dans le volume, de plusieurs micromètres de taille [41]. Ces trous s'observent après clivage de l'échantillon et, récemment, par topographie des rayons X [42][43]. Les formes de ces trous, qui se forment au moment de la croissance, sont évidemment contrôlées par des mécanismes hors équilibre. Cependant des recuits de longue durée (~100 heures) à haute température (entre 970K et 1100K) permettent aux facettes d'évoluer vers leurs formes d'équilibre. Il a été ainsi possible d'aborder l'étude de l'énergie relative de chaque surface du quasicristal.

Pour nos études il est intéressant de noter la prédominance forte des facettes de symétrie cinq après recuit, ce qui indique leur grande stabilité. En fait l'observation répétée de ces faces 5 dans les formes des quasicristaux, la structure des surfaces, contribuent fortement à soutenir l'idée que l'énergie de surface doit présenter un *'cusp'* profond pour cette orientation.

#### I.B.1.d) Morphologie de la Surface

La morphologie d'une surface cristalline est décrite à l'aide de peu d'éléments structuraux de base : les terrasses, les marches, les crans et les adatoms (Figure I-12), qui sont définis par le réseau de Bravais du cristal. On observe expérimentalement qu'une surface coupée perpendiculairement à un axe cristallographique de haute symétrie, a souvent tendance à s'organiser en terrasses atomiquement plates, à l'équilibre thermodynamique. Cela s'explique aussi sur la base de quelques considérations simples énergétiques, faisant appel au modèle des liaisons coupées présenté dans les paragraphes précédents.

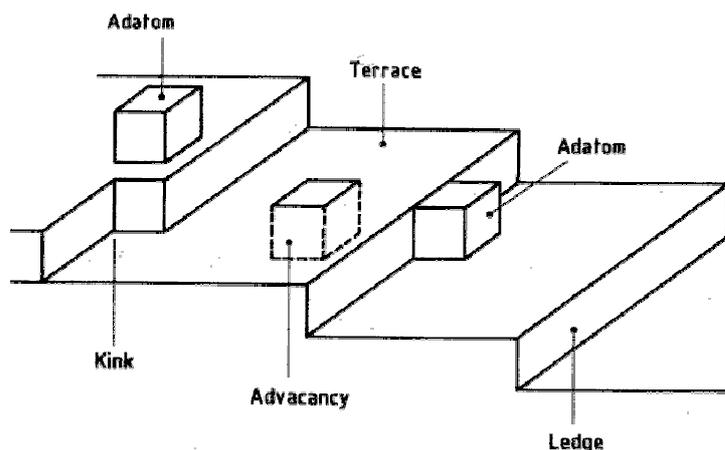


Figure I-12: Description de la morphologie de la surface en terme de *terrasses*, *marches*, *crans* et *adatoms*. Ces éléments structuraux sont définis à partir du réseau de Bravais du cristal.

On s'intéresse, par exemple, à la surface d'un cristal cubique, orientée suivant la direction (100). Chaque atome de la surface présente alors une liaison coupée. Le nombre de liaisons monte à

deux pour les atomes qui se trouvent le long d'une marche, ce qui signifie que la formation d'une marche implique une augmentation supplémentaire de l'énergie du système, de la même manière que le font les crans (3 liaisons pendantes) et les adatoms (4 à 5 liaisons coupées).

Ces types de défauts (marches, crans, adatoms) ont donc tendance à disparaître sur une surface stable à l'équilibre et à basse température. Par contre, ils sont caractéristiques des surfaces faiblement désorientées par rapport à un axe cristallographique : les surfaces vicinales. Dans ce dernier cas, la morphologie de la surface est dominée par une structure en marches et terrasses, dont la taille est idéalement déterminée par le degré de désorientation entre la surface et l'axe cristallographique, si les marches sont de hauteur monoatomique.

Ces éléments structuraux (marches, terrasses, crans, adatoms) sont à la base de toutes les structures morphologiques connues sur les cristaux. Il est ainsi possible de décrire des éléments morphologiques plus complexes comme des îlots, des trous ou des facettes. La détermination et l'observation de la morphologie réelle exacte d'une surface sur la base de ces éléments est un sujet des plus actifs, notamment en utilisant les microscopies à effet tunnel et à force atomique.

L'absence du réseau de Bravais empêche de définir simplement ces éléments structuraux pour un système aperiodique. On verra, dans la section C de ce chapitre, que de nouveaux éléments structuraux peuvent être identifiés dans la structure du quasicristal :

- ✓ Une alternance de zones denses et vides suivant un axe cristallographique de symétrie cinq, comparables aux plans denses des cristaux
- ✓ Une structure hiérarchique de clusters

Une question ouverte concerne l'influence que ces deux éléments ont sur la morphologie de la surface, et quel élément, entre les clusters et les plans denses, est le plus adapté à décrire cette morphologie.

Un des buts de ce travail de thèse est d'apporter quelques éléments de réponse à cette question.

#### I.B.1.e) Transition rugueuse

La configuration d'équilibre d'une surface, à température nulle, correspond à un minimum de l'énergie interne du système, exprimée par l'équation (2)

$$(I-7) \quad dU = TdS - pdV + \mu dN + \gamma dA = 0$$

Toutefois pour un système qui n'échange pas d'atomes avec l'extérieur et à volume constant ( $dN=dV=0$ ) et à température finie l'énergie libre  $F=U-TS$  est une grandeur thermodynamique plus adaptée à décrire une surface en évolution. En fait  $dF=0$  signifie que le système est à l'équilibre, et en général on aura  $dF \leq 0$ . Ainsi l'évolution du système dépend de la compétition entre l'énergie interne qui tend à diminuer, et l'entropie qui a tendance à augmenter. Cette compétition, arbitrée par la température, fait évoluer le système vers une configuration d'entropie maximale au delà de la température dite de *transition rugueuse* [44] [45]. Cela se traduit au niveau de la morphologie de surface, par une prolifération de marches et de crans, dans toutes les directions. Cette température, qui est formellement tout à fait équivalente à la température de Curie pour les matériaux ferromagnétiques, est liée à l'énergie nécessaire à la formation d'une marche et à l'augmentation d'entropie que cette marche produit dans les systèmes. Il est clair que, pour certains matériaux, cette température  $T_R$  peut être même plus élevée que la température de fusion. Dans ces cas, la transition rugueuse n'est, bien sûr, pas observable. Actuellement, l'observation et les conséquences d'une transition rugueuse à la surface du quasicristal n'est pas à l'ordre du jour, mais son importance est telle qu'il paraît nécessaire de la signaler.

I.B.2] LA STRUCTURE ATOMIQUE

I.B.2.a) Réseau de Bravais de Surface

La surface d'un cristal est définie de façon univoque par un vecteur du réseau réciproque du cristal même : on choisit le vecteur de l'espace réciproque perpendiculaire à la surface et qui a les indices de Miller les plus petits.

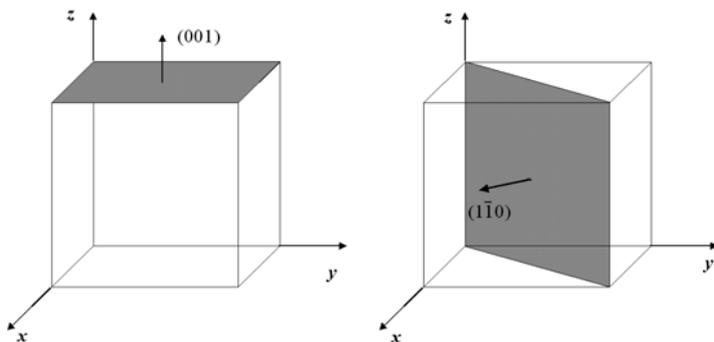


Figure I-13 : L'orientation d'une surface est définie par un vecteur du réseau réciproque perpendiculaire à la surface même. Parmi tous les vecteurs colinéaires on choisit, par convention, celui qui a les indices de Miller les plus petits

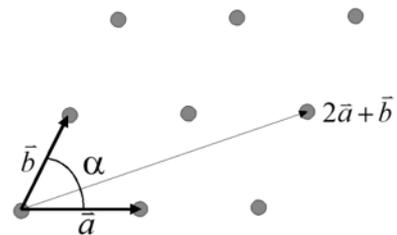


Figure I-14 : On peut définir un réseau de Bravais de surface, avec une décoration. Tous les atomes de la surface font partie de ce réseau.

Une fois que l'orientation de la surface est ainsi définie, on peut introduire un réseau de Bravais à deux dimensions et une décoration, qui déterminent la position de tous les atomes à la surface exactement comme on le fait à trois dimensions.

On choisit alors deux vecteurs  $\vec{a}$  et  $\vec{b}$  dans le plan de la surface et linéairement indépendants, tels qu'ils génèrent par translation tous les points du réseau de Bravais à deux dimensions. La combinaison de toutes les symétries permises à deux dimensions donne lieu à 17 groupes d'espace.

I.B.2.b) Le Réseau Réciproque

Comme nous avons fait pour le réseau de Bravais, nous pouvons définir un réseau réciproque de surface. A partir du réseau de Bravais à deux dimensions, les vecteurs de base de cet espace réciproque ( $\vec{a}^*$  et  $\vec{b}^*$ ) sont déterminés par les relations suivantes :

$$(I-8) \quad \begin{cases} \vec{a} \cdot \vec{a}^* = 2\pi \\ \vec{b} \cdot \vec{b}^* = 2\pi \\ \vec{b} \cdot \vec{a}^* = 0 \\ \vec{a} \cdot \vec{b}^* = 0 \end{cases}$$

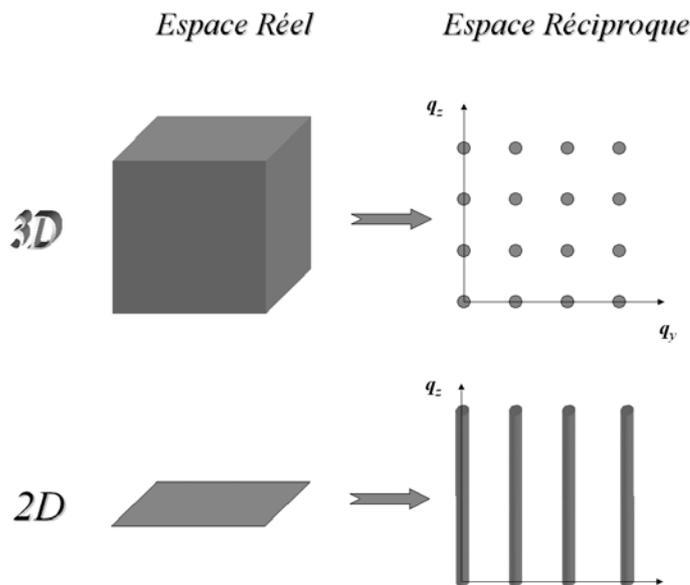


Figure I-15 : L'espace réciproque d'un réseau à trois dimensions est aussi décrit par un réseau à trois dimensions. L'espace réciproque d'une surface, par contre, est décrit par un réseau de tiges perpendiculaires à la surface.

Du point de vue de la cristallographie, on peut voir la surface comme le produit de la structure du volume et d'une fonction nulle partout, sauf sur le plan de la surface (une fonction de Dirac  $\delta(z)$ ). Cela implique que l'espace réciproque de la surface est décrit par le produit de convolution de l'espace réciproque du massif et d'une fonction  $\delta(q_x)\delta(q_y)$ . De cette manière chaque point de l'espace réciproque est décoré par une tige perpendiculaire à la surface comme le montrent le schéma de la Figure I-16a. Si on voit la surface comme l'interface entre un cristal semi-infini et le vide (la structure du cristal est multipliée par une fonction qui vaut 1 à l'intérieur du cristal et 0 à l'extérieur), alors l'espace réciproque sera donné par la convolution entre l'espace réciproque du cristal en volume et la fonction  $[\delta(q_x)\delta(q_y)]/q_z$  (Figure I-16.b).

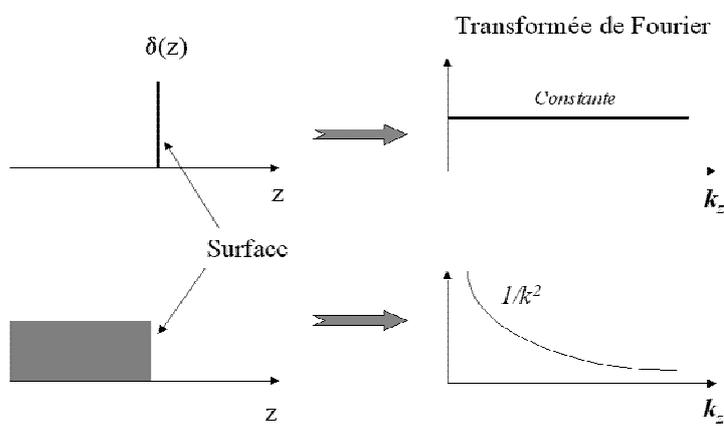


Figure I-16.a : Une surface vue comme une structure idéale à deux dimensions. Sa transformé de Fourier en module au carré (réseau réciproque) est une constante.

Figure I-16.b : si l'on considère la surface comme la fin d'un cristal semi-infini, l'intensité observée le long des tiges de diffraction diminue proportionnellement à  $1/k_x^2$ . Cette approche s'adapte bien à la diffraction des rayons X, qui pénètrent beaucoup dans la matière, alors que l'image précédente est plus proche de la diffraction des électrons.

Ces deux constructions mathématiques nous seront utiles par la suite pour comprendre les expériences de diffraction de surface sur les quasicristaux (chapitre III). En fait, suivant les techniques de diffraction utilisées, l'épaisseur sondée à proximité de la surface peut varier de quelques monocouches (en diffraction d'électrons lents - LEED) jusqu'à plusieurs microns (diffractions des rayons X). Dans le premier cas, le signal de diffraction provient essentiellement de la surface et donc on s'attend à ce que l'intensité des tiges de diffraction varie peu le long de  $q_z$ , tandis que, dans le cas de la diffraction de surface des rayons X, le signal provenant de la surface est très faible et donc on considère le cristal comme semi-infini.

I.B.2.c) Relaxation et Reconstruction de surface

Le processus physique de formation d'une surface implique, nous l'avons vu, une augmentation de l'énergie interne du système, à cause des liaisons chimiques coupées à l'interface entre le solide et le vide. Par conséquent, les atomes qui sont proches de la surface, se trouvant dans une configuration énergétique défavorable, peuvent se déplacer légèrement vers une nouvelle configuration d'équilibre stable. Cela correspond à un nouveau minimum pour l'énergie de surface. On distingue deux cas : une relaxation des premiers plans atomiques ou une reconstruction de surface.

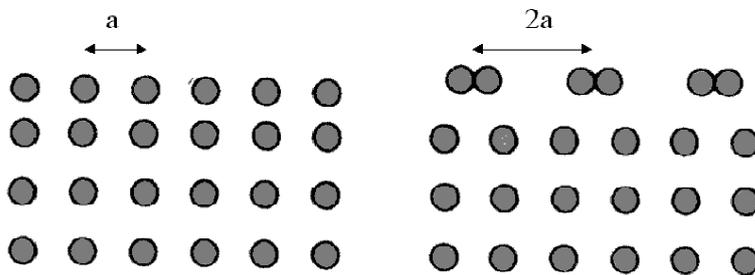


Figure I-17 : Un exemple de relaxation de surface (a). Le premier plan atomique se déplace rigidement par rapport au deuxième. Dans le cas d'une reconstruction (b) il y a l'apparition d'une nouvelle symétrie de translation à la surface.

Dans le premier cas, la symétrie de la surface est conservée, et on assiste à un déplacement rigide de toute la première couche atomique. Dans bien des cas cela consiste en une diminution de la distance entre le premier et le deuxième plans atomiques (Figure I-17.a), mais il peut aussi s'agir d'un déplacement latérale ou bien d'une rotation de toute la couche.

Par contre, on parle de reconstruction lorsque une nouvelle symétrie de translation apparaît à la surface. Il s'agit, dans ce cas-ci, d'un réarrangement locale des atomes par rapport à leur position d'équilibre dans le volume, qui fait apparaître une superstructure à la surface (Figure I-17.b). La plus connue est certainement la reconstruction dite  $7 \times 7$  de la surface (111) du silicium [46].

Pour décrire ce type de réarrangement, on introduit une nouvelle maille élémentaire qui, par translation, génère la position de tous les atomes à la surface. On définit alors une nouvelle base de vecteurs  $\vec{a}'$  et  $\vec{b}'$  qui sont liés aux vecteurs du réseau de Bravais par les relations  $\vec{a}' = n\vec{a}$  et  $\vec{b}' = m\vec{b}$ . Une surface  $(hkl)$  ainsi reconstruite est alors notée  $(hkl)_{n \times m}$  (Figure I-18.a).

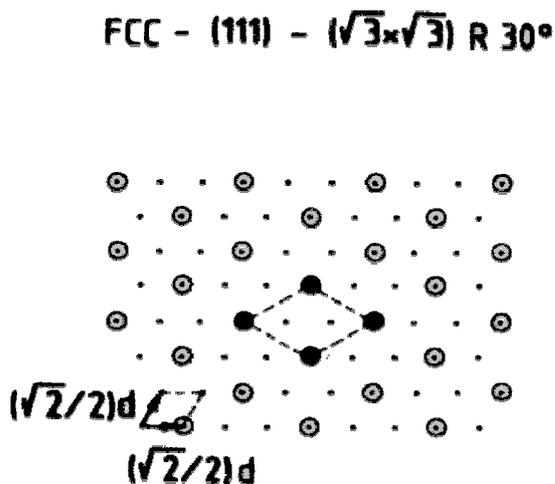


Figure I-18 : un exemple de reconstruction de la surface (111) d'un réseau cubique à faces centrées. La nouvelle symétrie de translation (due à la reconstruction) est décrite par une maille tournée de 30 degrés par rapport à la maille élémentaire, et dont les vecteurs de base sont  $\sqrt{3}$  fois plus long que les vecteurs de base du réseau de Bravais de la surface.

Finalement, si la superstructure est tournée d'un angle  $\theta$  par rapport à la maille élémentaire définie à partir des positions atomiques en volume, on introduit une nouvelle notation où l'opération de rotation est représentée par  $R$  : on parle alors de la surface  $(hkl)(\sqrt{n} \times \sqrt{m})R\theta$ , avec les relations  $\sqrt{n} = |\vec{a}'|/|\vec{a}|$  et  $\sqrt{m} = |\vec{b}'|/|\vec{b}|$  (Figure I-18.b).

### I.B.3] CROISSANCE

L'étude de la croissance fait partie du domaine de la physique des surfaces et des interfaces, car tout type de croissance se fait par déplacement d'une interface. Il s'agit d'une interface liquide/solide dans les méthodes de croissance par tirage (Czochralski, Bridgman) ou de l'interface vapeur/solide dans la croissance MBE (**M**olecular **B**eam **E**pitaxy) et CVD (**C**hemical **V**apor **D**eposition).

Le processus de croissance peut être décrit essentiellement en deux étapes : dans un premier temps, un atome atteint la surface, puis il diffuse à la surface vers un site énergétiquement favorable. Si le taux de croissance est suffisamment faible, l'avancement de la surface se fait pratiquement à l'équilibre thermodynamique.

Comme nous l'avons vu dans le paragraphe I.B.1, un atome isolé sur la surface (adatome) présente une configuration énergétique extrêmement défavorable, par rapport à un atome situé le long d'une marche ou bien en position cran le long d'une marche. Donc, on peut facilement imaginer un mécanisme de croissance qui se fait par avancement des marches, parallèlement à la surface. Ce mécanisme, connu sous le nom de *step flow*, est très connu en MBE.

En ce qui concerne l'hétéroépitaxie, il n'y a pas que la température qui pilote le type de croissance. La morphologie de la surface est aussi déterminée par l'interaction (en terme d'énergie de surface et d'énergie de l'interface) entre le substrat et l'espèce déposée. Si la somme des énergies de formation de l'interface et de la nouvelle surface est plus petite que celle de la surface propre du substrat, alors la couche déposée mouille la surface, et on observe celle que l'on appelle *croissance bidimensionnelle* ou *Frank-Van der Merwe* (Figure I-19.a). Si, à l'opposé, le bilan énergétique a le signe opposé, le dépôt ne mouille pas la surface et la croissance se fait par îlots (*croissance tridimensionnelle* : *Volmer-Weber* - Figure I-19.c). Un troisième type de croissance mixte (Figure I-19.b), se produit lorsque l'énergie de formation de la nouvelle surface et de l'interface est équivalente à la tension de surface du substrat.

Ces définitions reposent, comme on le voit, sur des considérations thermodynamiques. Il faudrait ajouter l'importance des termes élastiques, y compris pour les surfaces nues, mais cela dépasse actuellement le niveau de notre réflexion sur les quasicristaux. Par ailleurs la morphologie des fronts de croissance reste un domaine de recherche actif dans lequel on étudie la génération de formes issues de processus hors équilibre.

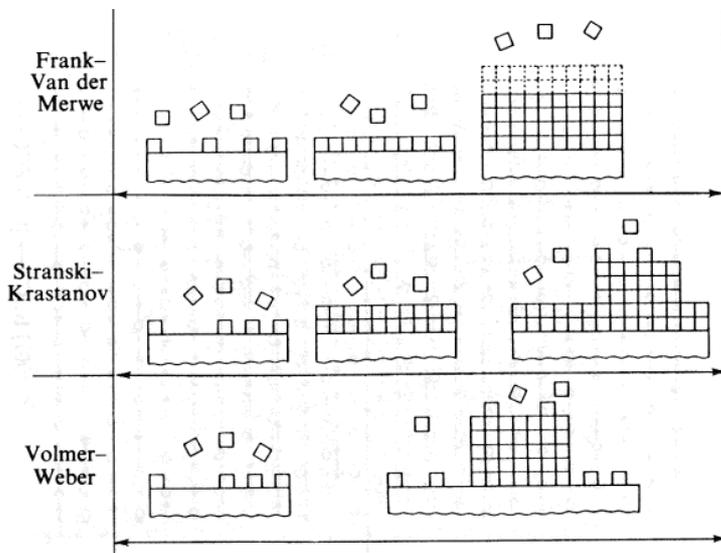


Figure I-19.a : Croissance à deux dimensions

Figure I-19.b : Croissance mixte

Figure I-19.c : Croissance par îlots.

De nos jours le problème de la croissance des quasicristaux demeure inexploré du point de vue expérimental. Du point de vue théorique, certains modèles de croissance, prévoient des structures quasicristallines stabilisées à haute température par leur entropie, et donc métastables à température nulle. Si le quasicristal infini parfait peut être décrit sur la base de l'information

contenue dans la cellule élémentaire à six dimensions, la quantité d'information nécessaire pour propager l'ordre quasicristallin à partir d'une interface ne nous paraît pas clairement définie. Cela reste donc un problème de grand intérêt aussi bien du point de vue fondamental qu'au plan des applications. A notre connaissance, il est marqué par une absence quasi totale de résultats expérimentaux.

#### I.B.4] REACTIVITE CHIMIQUE

L'étude de la réactivité chimique des surfaces est un domaine de grand intérêt, car il associe des problèmes stimulants de physico-chimie fondamentale à un champ d'application très vaste. Pour les cristaux, ce n'est pas un domaine mais une science en soi, au moins aussi ancienne que la physique des surfaces.

La surface, étant la frontière entre un système et l'extérieur, est par définition le lieu où se produisent tous les échanges et les réactions chimiques entre un solide (ou un liquide) et les molécules avec lesquelles il entre en contact. Par conséquent toutes les réactions chimiques faisant intervenir un composant à l'état solide sont pilotées par les propriétés de la surface.

Deux mécanismes d'interaction entre une molécule et une surface propre sont possibles : la chimisorption et la physisorption. Dans le premier cas, la molécule atteignant la surface forme une véritable liaison chimique avec le substrat. Ce type de réaction est associé à une énergie de quelques eV par atome absorbé, ce qui rend cette liaison très stable.

La physisorption, par contre, est un mécanisme qui ne fait pas intervenir de liaisons chimiques entre la surface et la molécule. Ce type d'interaction est due à des forces beaucoup plus faibles, comme les forces de Van der Waals, qui correspondent à des énergies de quelques meV par atome adsorbé. Etant données les énergies en jeu, il s'agit d'une liaison très faible, instable à haute température.

La connaissance de ces mécanismes est cruciale pour comprendre, par exemple, tous les problèmes d'oxydation et de corrosion des matériaux, et notamment des alliages métalliques. La compréhension de l'oxydation est un point important dans l'étude des quasicristaux, car cet aspect, associé à leur résistance à la corrosion, en fait des matériaux intéressants du point de vue des applications industrielles [47].

Un autre domaine qui concerne directement la physique des surfaces, et qui a récemment été exploré pour le quasicristal AlPdMn [48], est celui de la catalyse. La catalyse a une grande importance au niveau industriel, ainsi que du point de vue biologique et médicale. L'utilisation

dans l'industrie des catalyseurs s'étend de la synthèse de composés chimiques, à l'élimination des agents polluants (comme par exemple la réaction  $\frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2$  assistée par un catalyseur de platine). Aussi les organismes vivants se servent largement de catalyseurs (les enzymes, par exemple) pour activer, faciliter ou inhiber certaines réactions chimiques. Et, récemment, il a été observé que certains composés, notamment des métaux lourds en fine poussière, pourraient catalyser des réactions chimiques inattendues à l'intérieur des organismes vivants, si ingérés ou inhalés.

Ce large spectre d'application des catalyseurs a toujours justifié un effort de compréhension des phénomènes de base qui pilotent ce type de processus.

Il s'agit d'un domaine très vaste qui a été marginalement exploré dans le cas des quasicristaux. Comme ces matériaux ont montré un comportement essentiellement dominé par les propriétés chimiques de l'aluminium, il semble que les quasicristaux n'aient pas ici de spécificité évidente [49][50].

Plus prometteur et plus ouvert est l'étude de la physisorption ainsi que des excitations de basse énergie au voisinage de la surface. Expérimentalement ces mesures restent à faire.

L'oxydation des surfaces métalliques est aussi un domaine vaste et d'intérêt technologique indéniable. On cite ici deux résultats utiles pour comprendre l'oxydation des quasicristaux, qui se sont montrés des matériaux très résistants à la corrosion :

- ✓ La profondeur de l'oxydation est déterminée essentiellement par les propriétés électroniques de l'oxyde : si, comme dans le cas du quasicristal AlPdMn, l'oxyde est isolant, son épaisseur est limitée par la longueur de pénétration tunnel des électrons au travers de la couche d'oxyde (quelques nanomètres au plus). C'est le cas de l'oxyde d'aluminium, par exemple, qui s'arrête à quelques nanomètres de la surface. On parle alors d'oxydation passivante.
- ✓ L'oxydation peut, dans certains cas, être sélective : elle concerne une seule des espèces chimiques constituant l'alliage. C'est ici le cas des quasicristaux AlPdMn et AlCuFe, qui forment un oxyde passivant, constitué essentiellement de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

#### I.B.5] ALLIAGES ET SURFACES

Les quasicristaux icosédriques stables sont des alliages intermétalliques au moins ternaires, comme AlPdMn, AlPdRe et AlCuFe. Lors de l'étude de leurs surfaces, il faudra alors tenir compte des effets pouvant apparaître aux surfaces des alliages métalliques : ségrégation, échanges de matière entre le volume et la surface, oxydation sélective, effets surfactants. De nos jours,

L'étude des alliages de trois métaux reste marginale en physique des surfaces. Par contre des effort important ont été faits pour comprendre le comportement des surfaces des alliages binaires.

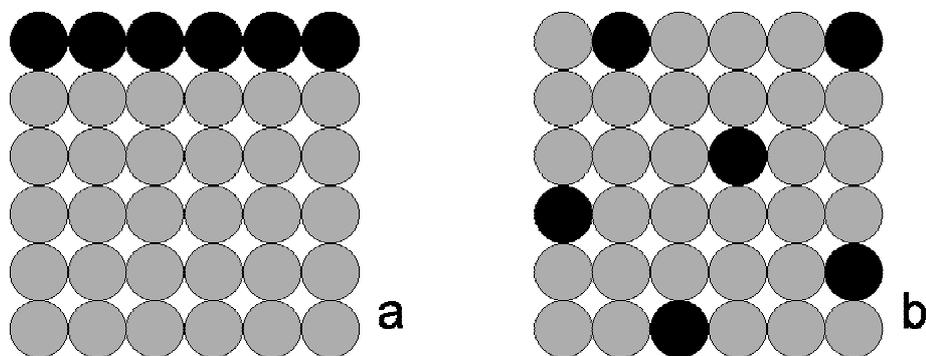


Figure I-20 : (a) Une couche d'atomes de type  $A$  déposée sur un substrat métallique  $B$ . (b) Après recuit on peut avoir dissolution complète des atomes déposés dans le volume.

L'étude des alliages binaires a révélé bien des comportements au voisinage des surfaces. Ces comportement reçoivent, au moins partiellement, des interprétations théoriques. A partir de deux exemples, nous tentons de souligner l'importance des effets observés en gardant à l'esprit le problème de la surface des quasicristaux, vus comme alliages de trois éléments métalliques.

Les observations expérimentales sur l'alliage métallique Pt/Cu(111) [51] ont montré un premier résultat, qui peut se révéler essentiel pour la compréhension des surfaces des quasicristaux. A l'équilibre thermodynamique, dans ce cas, la composition moyenne à proximité de la surface (quelques nanomètres, dans ce cas-ci) correspond à la composition nominale de l'alliage. Par dépôt d'une couche d'un métal  $A$  sur un substrat de type  $B$ , comme cela est montré dans la Figure I-20.a, on crée, à la surface, un alliage métastable, dont la composition et la structure diffèrent sensiblement de celles du volume. Si l'on recuit l'échantillon à une température suffisamment élevée pour activer la diffusion atomique entre la surface et le substrat et qu'on laisse au système le temps d'évoluer vers l'équilibre, il y aura dissolution complète de l'espèce  $A$  dans le volume (Figure I-20.b). Il s'agit d'un point très important, car la procédure utilisée pour nettoyer les surfaces du quasicristal AlPdMn (bombardement ionique) modifie sensiblement la composition chimique sur une épaisseur de quelques nanomètres. On fait toujours implicitement l'hypothèse qu'un recuit permet de remettre la surface en équilibre avec le volume, comme cela est décrit ici.

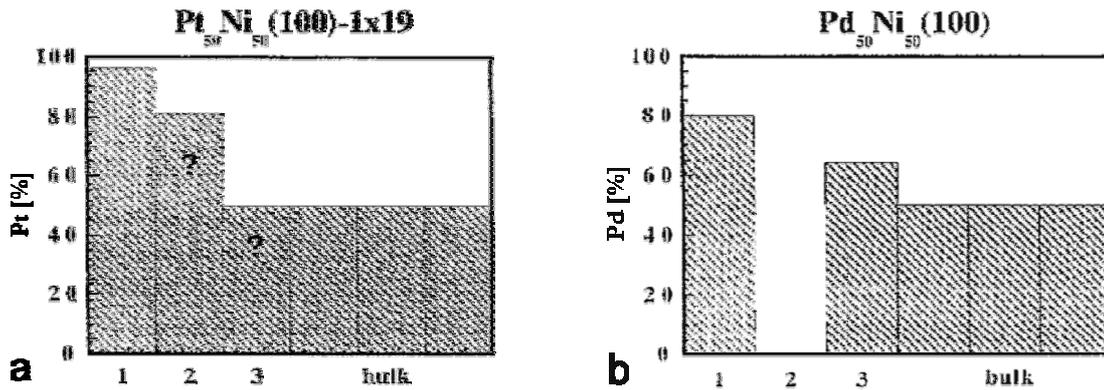


Figure I-21 : Evolution de la composition chimique à proximité de la surface, en fonction de la profondeur, pour deux alliages binaires (PtNi et PdNi).

Il est toutefois nécessaire de signaler que, à l'équilibre, on peut observer une forte ségrégation d'une espèce chimique à la surface, pouvant changer radicalement la composition chimique des trois ou quatre premiers plans à proximité de la surface d'un alliage [52]. La Figure I-21.a, par exemple, montre l'évolution de la composition chimique de l'alliage  $Pt_{50}Ni_{50}$ , suivant l'orientation (100) [53]. Dans ce cas, il a été mis en évidence un premier plan atomique très enrichi en platine ( $Pt_{95}Ni_5$ ). Plus spectaculaire est l'effet sur l'alliage  $Pd_{50}Ni_{50}$  [54] : comme le montre la Figure I-21.b, un premier plan riche en palladium est suivi par un deuxième plan atomique constitué par du nickel uniquement. Il est intéressant de remarquer que, à partir du quatrième plan atomique, on retrouve exactement la composition 50%-50% du volume. Aussi une différence de taille importante, entre les deux types d'atomes constituant l'alliage, peut induire des phénomènes de ségrégation ou la prolifération de défauts à la surface. Ces différences de comportement font l'objet d'une classification essentiellement en tenant compte des interactions entre atomes et des effets de taille [55]. Dans notre problème, cette abondance d'effets, par ailleurs de grand intérêt, souligne les difficultés initialement envisageables pour les quasicristaux.

## I.C – SURFACES DES QUASICRISTAUX

A la suite de cette rapide présentation des quasicristaux et des surfaces, dans cette section du chapitre nous allons présenter les problèmes inhérents à la définition de la surface d'un quasicristal, et à la description de ses aspects morphologiques. Cette première analyse de la surface est faite sur la base du modèle mis au point par M. Boudard *et al.* [56].

## I.C.1] MODELE DE LA STRUCTURE DU QUASICRISTAL ALPDMN

Des nos jours on possède une description de la structure en volume des quasicristaux stables (comme AlPdMn et AlCuFe), permettant, dit-on souvent, de connaître les positions dans l'espace direct d'environ 70% des atomes. Dit autrement, l'affinement structural conduit à un accord modèle/données expérimentales satisfaisant pour des pics de diffraction à bas  $Q_{\text{perp}}$ . On parle de modèle structural à *basse résolution*. Ces descriptions, qui sont basées essentiellement sur les expériences de diffraction d'électrons, de neutrons et de rayons X (M. Boudard *et al.* [9][57][58], A. Katz *et al.* [59][60]), ont été mises au point pour générer les positions des atomes dans un quasicristal, à partir d'une opération de coupe dans un espace de dimension six.

Pour l'analyse, et l'interprétation des résultats présentés dans cette thèse, nous nous sommes appuyés sur la description du quasicristal AlPdMn proposée par M. Boudard *et al.*

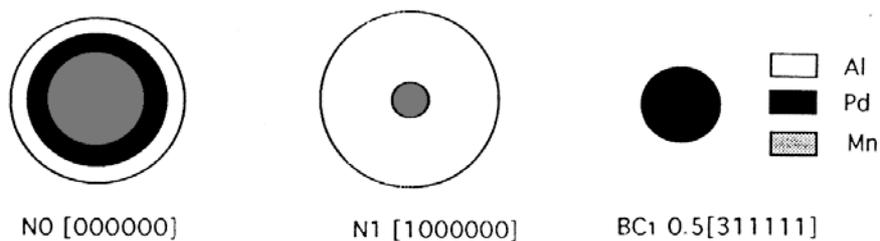


Figure I-22 : Les surfaces atomique (sphériques) pour chaque site du réseau périodique à six dimensions. Le site bc0 n'est pas représenté dans la figure, car la surface atomique associée à ce site est vide [61]. Ces surfaces atomiques sont décrites dans [7] comme des *flat volume* car elles sont plates dans l'espace parallèle et sont des volumes dans l'espace perpendiculaire.

Dans ce modèle, la structure dans l'espace à six dimensions est cubique, avec une maille  $a=6.451 \text{ \AA}$  déterminée par voie expérimentale. Le réseau de Bravais cubique est ensuite décoré sur la base des intensités des pics de diffraction. Des surfaces atomiques, différentes pour chaque site, sont ajoutées sur chaque point du réseau. La taille, la forme et la composition de ces surfaces atomiques sont déterminées à partir des expériences de diffraction, et en tenant compte de certaines contraintes d'ordre physique :

- ✓ La densité du matériau est fixée (par exemple  $\rho_{AlPdMn}=5.2 \text{ g/cm}^3$ )
- ✓ La composition chimique est fixée (70% d'aluminium, 20% de palladium et 10% de manganèse)
- ✓ La distance minimum pouvant apparaître entre les atomes est fixée de façon arbitraire (2.567 Angström pour le quasicristal AlPdMn )
- ✓ La densité locale doit être conservée lors d'une translation dans l'espace perpendiculaire. Cela signifie qu'aucun atome ne peut disparaître lorsque l'on déplace la coupe suivant l'espace perpendiculaire : seuls des petits déplacements (sauts de phases) sont permis aux atomes lors de cette opération.

La Figure I-22 montre la composition chimique et la taille des quatre surfaces atomique associées aux quatre sites dans le réseau cubique à dix dimensions :  $n_0$  [000000],  $n_1$  [100000],  $bc_0$   $\frac{1}{2}$ [111111] et  $bc_1$   $\frac{1}{2}$ [11111-1].

On peut trouver une description détaillée des compositions chimiques et des formes de ces surfaces atomiques dans la thèse de M. Boudard [56].

La coupe en trois dimensions du réseau périodique ainsi construit donne lieu à une structure quasipériodique, qui peut être décrite à partir de clusters de base, du type pseudo-Mackay (**P**seudo **M**ackay **I**cosahedra) [62]. Deux types de clusters différents ont été mis en évidence et ils sont ainsi constitués :

- ✓ Un coeur de 9 atomes d'aluminium (pour les deux types de clusters)
- ✓ Un icosaèdre intermédiaire de 12 atomes (6 Mn+6 Pd pour le cluster de type 1 et 12 Al pour le type 2)
- ✓ Un icosidodécaèdre externe de 30 atomes (Seuls atomes d'aluminium pour le type 1 et 10 Al+20 Pd pour le type 2).

Ces clusters de base contiennent donc chacun 51 atomes et ils ont un diamètre de 9.6 Å (Figure I-23). La structure du quasicristal se décrit alors, dans l'espace à trois dimensions, comme un arrangement *hiérarchique* de clusters *imbriqués*.

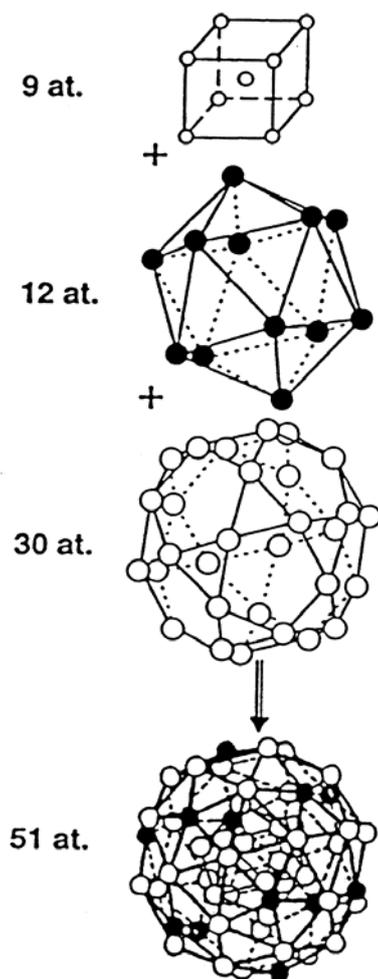


Figure I-23 : Coquilles atomiques dans un cluster PMI (Pseudo Mackay Icosahedra)

Toutes les interprétations des résultats présentés dans cette thèse reposent sur le modèle de M. Boudard *et al.*. Les différences entre ce modèle et celui proposé par Katz ne sont pas significatives au niveau de l'étude de la surface du quasicristal, comme le montrent les expériences de M. Capitan *et al.* [63], qui ont analysé la surface du système AlPdMn par diffraction de surface.

#### I.C.2] DEFINITION DE LA SURFACE D'UN QUASICRISTAL

Nous avons vu dans le paragraphe I.B.2.a que l'orientation de la surface d'un cristal est déterminée par un des vecteurs de l'espace réciproque, perpendiculaire à la surface. A cela on

ajoute la convention de choisir, parmi tous les vecteurs colinéaires, celui qui a les plus petits indices de Miller, ce qui garantit une correspondance biunivoque entre la surface et son indexation.

Dans le domaine des quasicristaux, on définit les surfaces par leur symétrie. On parle donc d'une surface de symétrie cinq, ou d'une surface perpendiculaire à un axe de symétrie deux ou trois. Cette convention implique que pour définir une surface vicinale, faiblement désorientée par rapport à un axe cristallographique, il est nécessaire de donner les deux angles déterminant la désorientation dans l'espace, par rapport à l'axe.

Cette notation est pratique sur le plan opérationnel, bien qu'elle ne soit pas satisfaisante notamment par analogie avec les cristaux. Il est intéressant, dans la cristallographie de surface, d'orienter l'espace réciproque de manière que l'axe  $Q_x$  soit perpendiculaire à la surface (paragraphe I.B.2.b) et les axes  $Q_x$  et  $Q_y$  dans le plan de la surface. Cela permet d'indexer les tiges de diffraction par deux indices seulement ( $h$  et  $k$ ) à la place des trois ( $h$ ,  $k$  et  $l$ ) que l'on utilise pour indexer une tache de volume. C'est en cristallographie des surfaces une simplification importante.

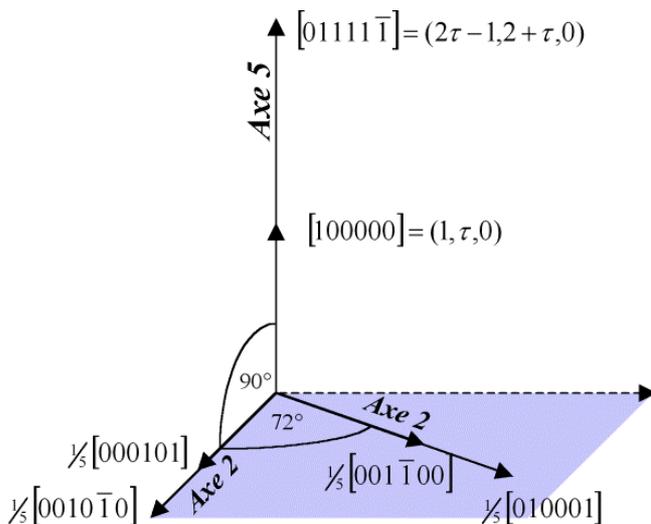


Figure I-24: Tout point de l'espace réciproque peut s'exprimer comme une combinaison linéaire de six vecteurs indépendants (dans l'espace à 6-dimensions). Pour la cristallographie de surface on peut choisir quatre vecteurs parallèles à la surface et deux perpendiculaires.

Le même type de notation peut s'étendre au cas des quasicristaux, dans l'espace à six dimensions (dans l'espace à trois dimensions, il serait impossible de définir les vecteurs primitifs de l'espace réciproque). On peut alors choisir une base de six vecteurs, linéairement indépendants en six dimensions, mais dont les projections sont colinéaires deux à deux dans l'espace à trois dimensions. Deux de ces vecteurs seront choisis perpendiculairement à la surface et quatre dans le plan, de manière à pouvoir indexer toutes les taches de l'espace réciproque du quasicristal, en

exprimant la composante parallèle (quatre indices) et la composante perpendiculaire (deux indices) à la surface.

Par exemple, pour une surface de symétrie cinq, perpendiculaire au vecteur  $[100000]=(1,\tau,0)$ , on peut choisir pour la composante dans le plans, deux couples de vecteurs, suivant deux axes de symétrie deux et à  $72^\circ$  entre eux ( $\frac{1}{5}[000101]-\frac{1}{5}[0010\bar{1}0]$  et  $\frac{1}{5}[001\bar{1}00]-\frac{1}{5}[010001]$ ). La Figure I-24 montre l'orientation de la projection de ces six vecteurs dans l'espace à trois dimensions.

### I.C.3] STRUCTURE ET MORPHOLOGIE DE LA SURFACE

#### I.C.3.a) Unicité de la surface

Nous avons vu précédemment que l'orientation de la surface d'un quasicristal se définit, comme pour les cristaux, à partir d'un vecteur du réseau réciproque, perpendiculaire à la surface. Cependant, cela ne détermine pas a priori la structure de cette surface de façon univoque. Au contraire, la définition même du quasicristal implique que tous les plans, parallèles entre eux, se différencient aussi bien du point de vue chimique que structural.

La périodicité des structure cristallines, et notamment l'invariance par translation suivant l'axe perpendiculaire à la surface, nous assure que deux surfaces parallèles, préparées de la même manière, sont identiques. Le même raisonnement reste valable, bien qu'avec quelques contraintes supplémentaires, aussi pour les alliages métalliques, pouvant présenter deux, voir plusieurs, plans atomiques différents pour des motifs plus compliqués.

Le problème de la manière dont il apparaît dans le quasicristal, est illustré dans la Figure I-25, qui montre quatre couches atomiques (d'épaisseur nulle) issues d'une coupe de la structure en volume, suivant des plans perpendiculaires à un axe de symétrie cinq. On constate immédiatement que toutes les couches représentées ont des structures et des compositions chimiques différentes. Il est ainsi possible de repérer un nombre infini de plans différents dans la structure de ce quasicristal. Cependant on remarque que la couche représentée dans la Figure I-25.d peut être assimilée, par composition chimique et ordre local à celle dessinée dans la Figure I-25.a. On peut alors classer tous les plans du quasicristal en un nombre fini de familles de plans « équivalents », qui sont reliés par une opération de translation dans l'espace perpendiculaire.

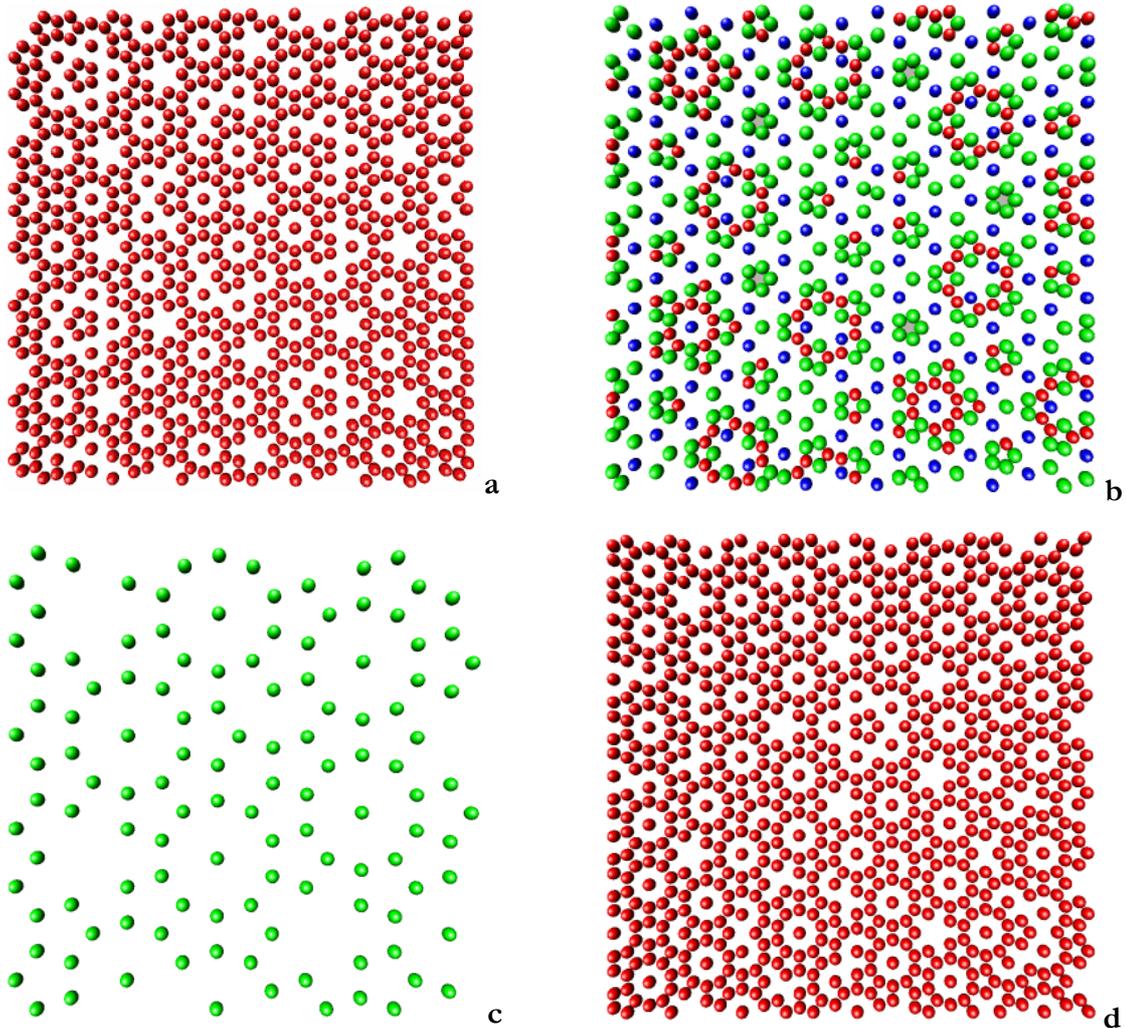


Figure I-25 : Différents plans perpendiculaires à un axe de symétrie cinq. Les plans *a* et *d* ne sont pas identiques, mais il sont similaires du point de vue de la chimie (100% d'aluminium) et de la structure.

Du point de vue expérimental, la question se pose de savoir si on peut affirmer que la surface de l'échantillon se termine par une certaine famille de plans, et, dans ce cas, de déterminer quelle est son influence sur les propriétés de la surface (morphologie, réactivité chimique, propriétés électroniques, adhésion, friction).

### I.C.3.b) La surface d'un quasicristal, est-elle un Quasicristal ?

Une autre question que l'on se pose à propos des surfaces des quasicristaux concerne leur nature quasicristalline. En fait on ne sait pas a priori si la surface d'un quasicristal présente, elle aussi, la caractéristique d'être quasipériodique, ou bien s'il s'agit d'une structure cristalline ou approximante. Quelques raisons qui pourraient déterminer un tel comportement sont :

- ✓ La région de stabilité de la phase icosaoédrique de l'alliage AlPdMn est extrêmement petite (Figure I-26) [64] : il suffit d'un faible écart (inférieur à 1%) de la composition nominale du quasicristal, pour sortir du domaine stoechiométrique de la phase icosaoédrique, et stabiliser une phase décagonale, approximante ou, dans le pire des cas, d'un véritable alliage cristallin. A présent on ne connaît pas dans quelle mesure la présence d'une surface peut modifier le diagramme de phase de ce quasicristal. Ce risque est confirmé, par ailleurs, par la tendance de certains échantillons à former des précipités cristallins, lors des recuits longs et à haute température.

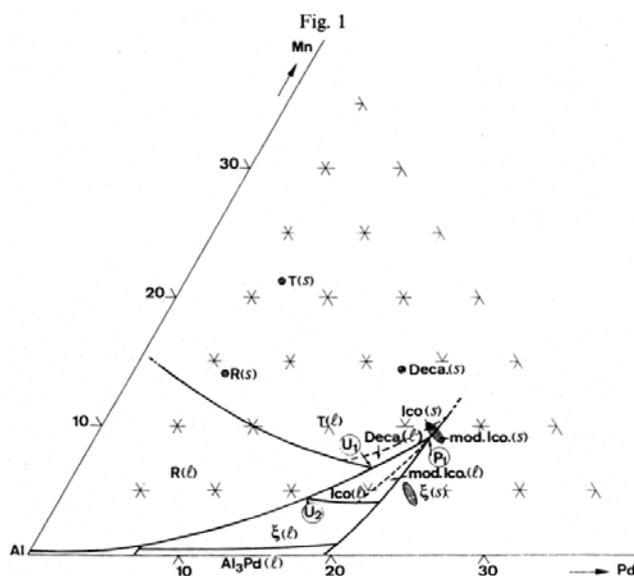


Figure I-26 : Diagramme de phase à proximité de la phase icosaoédrique de AlPdMn

- ✓ La composition chimique d'un alliage métallique peut changer considérablement sur les premiers plans atomiques à proximité de la surface. Ce phénomène, qui est bien connu comme la ségrégation de surface, induit souvent des modifications structurales ou des reconstructions de surface. Si un mécanisme de ségrégation de ce type se produit dans les quasicristaux, la variation chimique pourrait stabiliser une nouvelle phase à la surface de ces alliages métalliques.
- ✓ Les mesures de spectroscopie Auger sur l'oxyde qui se forme à la surface du quasicristal AlPdMn[65] ont montré qu'il s'agit essentiellement d'un oxyde d'aluminium ( $Al_2O_3$ ). La formation de cette couche d'alumine, épaisse de quelques nanomètres, peut alors modifier les rapports stoechiométriques du quasicristal immédiatement au dessous de la couche d'oxyde. De la même manière il a été observé que, lorsqu'on prépare une surface par bombardement

ionique et recuit en ultravide, le bombardement, chimiquement sélectif, modifie sensiblement la composition chimique de l'échantillon sur plusieurs nanomètres. Des recuits assez longs, et à une température suffisamment élevée permettent d'habitude de remettre la surface en équilibre chimique avec le volume. Toutefois, si l'échange de matière avec le substrat n'est pas suffisamment activé, on peut stabiliser à la surface des nouvelles structures, appelées *alliages de surface*.

### I.C.3.c) Clusters ou plans denses ?

Dans la section *B* de ce chapitre, nous avons vu que toutes les propriétés des surfaces des cristaux, et notamment leur morphologie, s'interprètent sur la base d'une description en terme de réseau de Bravais, plans denses et périodicité.

La définition même de quasicristal (I.A.1) implique l'absence du réseau de Bravais dans l'espace à trois dimensions.

Il se manifeste, donc, la nécessité de repérer des éléments propres à la structure du quasicristal, permettant de décrire la morphologie de sa surface, et d'en interpréter les formes d'équilibre et la croissance.

Une analyse des modèles structuraux du quasicristal AlPdMn permet d'isoler essentiellement deux types de structure :

- ✓ Une structure hiérarchique de clusters de type pseudo-Mackay
- ✓ Un arrangement des atomes en plans denses, essentiellement perpendiculaires aux axes de symétrie cinq

La Figure I-27.a met en évidence une structure en clusters imbriqués dans un plan, d'épaisseur nulle, perpendiculaire à l'axe de symétrie cinq. Ces clusters bidimensionnels sont issus de la coupe des clusters pseudo-Mackay, représentés dans la Figure I-23.

D'autre part, si l'on observe sous incidence rasante un plan du quasicristal, perpendiculaire à un axe de symétrie deux (Figure I-27.b), on peut remarquer comment les atomes se disposent suivant une structure en paquets de plans, séparés par des zones vides d'environ 1.5 Å (Figure I-28). Dans cette image on a tracé le nombre d'atomes dans la structure quasicristalline en fonction de leur position suivant l'axe  $z$  (axe de symétrie cinq). On remarque qu'il existe trois types de zones denses, avec trois épaisseurs différentes : le type *A*, de 5.04 Å, le type *B* de 2.52 Å et le type *C* de 0.96 Å. On note aussi que les zones vides (*V*) ont toutes la même épaisseur : 1.56 Å.

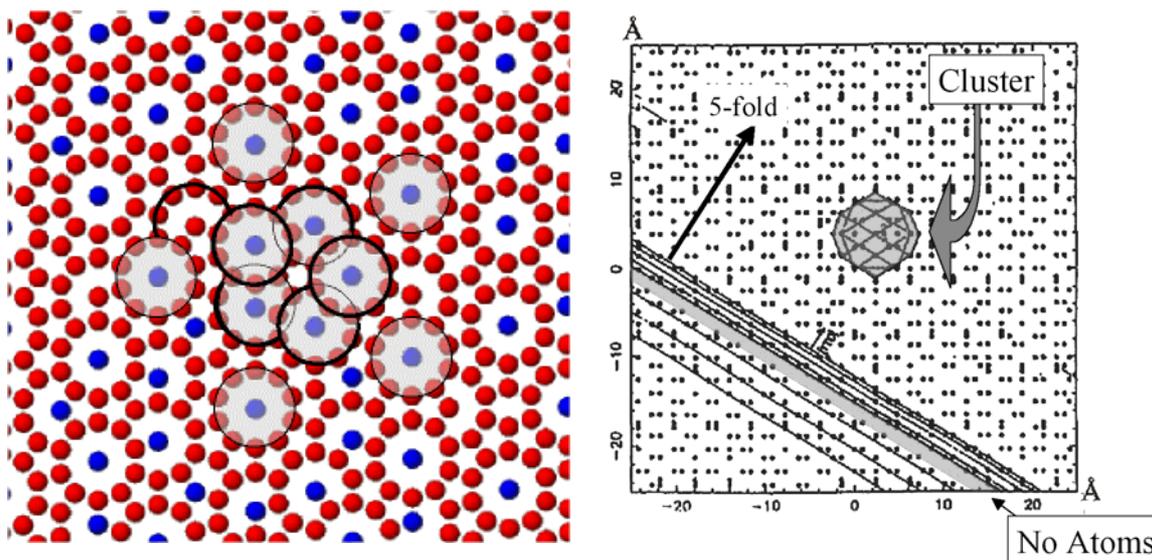


Figure I-27 : Structures en clusters sur une surface de symétrie cinq (à gauche) et sur une surface de symétrie deux (à droite).

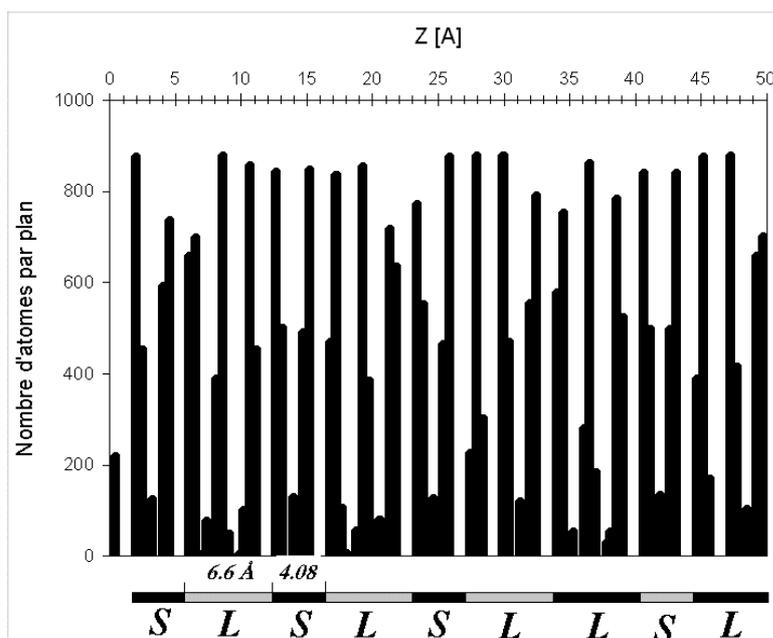


Figure I-28 : Densité d'atomes suivant un axe cristallographique de symétrie cinq. Des zones denses et vides alternent suivant une distribution apériodique. Il est tentant d'assimiler cette structure à la structure en plans denses des cristaux.

Il est ainsi possible de construire une suite de distances longues ( $A+V$  ou  $B+V+C+V$ ) et courtes ( $B+V$ ) qui se suivent de façon non périodique.

Pour l'expérimentateur, la question qui se pose est de comprendre, tout d'abord, si ces deux éléments sont des briques fondamentales qui permettent de décrire la morphologie de la surface. Ensuite il s'agit de déterminer si un de ces deux éléments, les clusters et les plans denses, domine

et détermine la structure morphologique de la surface, ou bien si les deux peuvent apparaître en même temps. Ce point sera largement traité dans les chapitres III et IV, et notamment en fonction du type de préparation de la surface.

## I.D – BIBLIOGRAPHIE

- 
- [1] D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias and J. W. Cahn  
“Metallic Phase with Long-Range Orientational Order and No Translational Symmetry”  
Phys. Rev. Lett. 53, 20 (1984) 1951-1953
- [2] M. Audier, Y. Bréchet, M. de Boissieu, P. Guyot, C. Janot and J. M. Dubois  
« Perfect and modulated quasicrystals in the system AlFeCu »  
Phil. Mag. B 63 (1991) 1375-1393
- [3] Ashcroft and Mermin  
“Solid State Physics”  
Holt, Rinehart and Winston (1976), p. 121
- [4] C. Kittel  
“Introduction to Solid State Physics”  
John Wiley & Sons, Inc (1966) p. 6
- [5] M. Audier, P. Guyot and Y. Bréchet  
« High-temperature stability and faceting of the icosahedral AlFeCu phase »  
Philos. Mag. 61, 2 (1990) 55-62
- [6] M. Audier and B. Robertson  
« Crystalline to quasicrystalline transformation in an AlCoCuSi alloy : characteristic of the observed decagonal quasilattice »  
Phil. Mag. Lett. 64, 6 (1991) 401-409
- [7] C. Janot  
« Quasicrystals : A Primer »  
Oxford University Press, second edition (1994)
- [8] M. Duneau and A. Katz  
« Quasiperiodic Patterns »  
Phys. Rev. Lett. 54, 25 (1985) 2688-2691
- [9] M. Boudard, M. de Boissieu, C. Janot, J. M. Dubois and C. Dong  
« The structure of the icosahedral AlPdMn quasicrystal »  
Phil. Mag. Lett. 64, 4 (1991) 197-206

- [10] H. U. Nissen, R. Wessicken, C. Beeli and A Csanady  
 « AlMn quasicrystal aggregates with icosahedral morphology symmetry »  
 Phil. Mag. B 57 (1988) 587-597
- [11] M. Audier, M. Durand-Charre and M. de Boissieu  
 « AlPdMn phase diagram in the region of quasicrystalline phases »  
 Phil. Mag. B 68 (1993) 607-618
- [12] M. de Boissieu, M. Durand-Charre, P. Bastie, A. Carabelli, M. Boudard, M. Bessiere, S. Lefebvre, C. Janot and M. Audier  
 « Centimeter-size single grain of the perfect AlPdMn icosahedral phase »  
 Phil. Mag. Lett. 65, 3 (1992) 147-153
- [13] R. Berenson, J. L. Birman  
 “Anomalous transmission of x rays through a quasicrystal”  
 Phys. Rev. B 34, 12 (1986) 8926-8928
- [14] S. W. Kycia, A. I. Goldman, T. A. Lograsso, D. W. Delaney, M. Sutton, E. Dufresne, R. Brünig and B. Rodricks  
 “Dynamical X-Ray Diffraction from an icosahedral quasicrystal”  
 Phys. Rev. B 48, 5 (1993) 3544-3547
- [15] A. P. Tsai, A. Inoue and T. Masumoto  
 « New stable quasicrystals in AlCuM (M=V, Cr or Fe) systems »  
 Trans. JIM 29 (1988) 251-254
- [16] C. Berger , D. Pavuna and F. Cyrot-Lackmann  
 « On electronic properties of Al-Mn quasicrystals»  
 J. Phys. Colloq. France 47 (1986) C3-489
- [17] J. Delahaye, J. P. Brison and C. Berger  
 “Evidence for Variable Range Hopping Conductivity in the Ordered Quasicrystal i-AlPdRe”  
 Phys. Rev. Lett. 81, 19 (1998) 4204-4207
- [18] N. F. Mott  
 « Conduction in glasses containing transition metals ions »  
 J. Non-Cryst. Solids 1 (1968) 1-17
- [19] E. Belin and Z. Danhkázi  
 « Valence band electronic distribution in quasicrystals »  
 J. Non-Cryst. Solids 153&154 (1993) 298-302
- [20] G. Trambly de la Laissardière, Z. Danhkázi, E. Belin, A. Sadoc, N. Manh, D. Mayou, M. A. Keegen and D. A. Papaconstantopoulos  
 « Experimental and theoretical electronic distribution in Al-Cu-based alloys »

- 
- Phys. Rev. B 51, 20 (1995) 14035-14047
- [21] Z. M. Stadnik and G. Stroink  
« Electronic structure of icosahedral AlCuFe and crystalline Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe studied by photoemission spectroscopy »  
Phys Rev. B 47, 1 (1993) 100-106
- [22] R. J. Hamers  
« Characterization of localized atomic surface defects by tunneling microscopy and spectroscopy »  
J. Vac. Technol. B 6 (1988) 1462-1467
- [23] J. J. Boland  
« Evidence of Pairing and Its Role in the Recombinative Desorption of Hydrogen from the Si(100)-2×1 Surface »  
Phys. Rev. Lett. 67 (1991) 1539-1542
- [24] Communication privée
- [25] D. N. Davydov, D. Mayou, C. Berger, C. Gignoux, A. Neumann, A. G. M. Jansen and P. Wyder  
“Density of States in Quasicrystals and Approximants: Tunneling Experiment on Bare and Oxidized Surfaces”  
Phys. Rev. Lett. 77, 15 (1996) 3173-3176
- [26] L. Bresson  
« Lectures on quasicrystals – Mechanical properties of quasicrystals »  
ed. by F. Hippert and D. Gratias (1994) 549-559
- [27] S. B. Bahduri and J. A. Sekhar  
« Mechanical properties of large quasicrystals in the AlCuLi system »  
Nature 327 (1987) 609-610
- [28] U. Köster, W. Liu, H. Liebertz and M. Michel  
« Mechanical properties of quasicrystalline and crystalline phases in AlCuFe alloys »  
J. Non-Cryst. Solids 153&154 (1993) 446-452
- [29] S.-L. Chang, W. B. Chin, C.-M. Zhang, C. J. Jenks, P. A. Thiel  
“Oxygen adsorption on a single-grain quasicrystal surface  
Surf. Sci. 337 (1995) 135-146
- [30] K. Urban, M. Feuerbacher, M. Wollgarten, M. Bartsch and U. Messerschmidt  
« Physical Properties of Quasicrystals – Mechanical Properties of Quasicrystals »  
Springer collection in Solid-State science, ed. Stadnik, 126 (1999) 361-401

- [31] S. S. Kang, J. M. Dubois, J. von Stebut  
 “Tribological properties of quasicrystalline coatings”  
 J. of Material Research 8, 10 (1993) 2471-2481
- [32] J. M. Dubois, S. S. Kang and J. von Stebut  
 « Quasicrystalline low-friction coatings »  
 J. Mat. Sci. Lett. 10, 9 (1991) 537-541
- [33] J. S. Ko, A. J. Gellmann, T. A. Lograsso, C. J. Jenks, P. A. Thiel  
 “Friction between single-grain AlPdMn quasicrystal surfaces”  
 Surf. Sci. 423 (1999) 243-255
- [34] C. J. Jenks, D. W. Delaney, T. E. Bloomer, T. A. Lograsso, S.-L. Chang, Z. Shen, C.-M. Zhang, P. A. Thiel  
 “Preparation of well defined sample of AlPdMn quasicrystals for surface studies”  
 Appl. Surf Sci. 103, 4 (1996) 485-93
- [35] A. Zangwill  
 « Physics at Surfaces »  
 Cambridge University Press (1988)
- [36] G. Tréglia  
 Ecole de Printemps sur les Quasicristaux, Aussois (1999)  
 En préparation
- [37] M. C. Desjonquères and D. Spanjaard  
 « Concepts in Surfaces Physics »  
 Springer, second edition (1996) 162-188
- [38] N. D. Lang and W. Kohn  
 « Theory of Metal Surfaces : Charge Density and Surface Energy »  
 Phys. Rev. B 1, 12 (1970) 4555-4568
- [39] G. Wulff  
 Z. Krist. 34 (1901) 449
- [40] C. Beeli, T. Gödecke and R. Lück  
 « Highly faceted growth shape of microvoids in icosahedral Al-Mn-Pd »  
 Phil. Mag. Lett. 78, 5 (1998) 339-348
- [41] B. Dubost, J.-M. Lang, M. Tanaka, P. Sainfort and M. Audier  
 « Large AlCuLi single quasicrystal with triacontahedral solidification morphology »  
 Nature 324, 6 (1986) 48-50
- [42] E. Reinier, L. Mancini, J. Gastaldi, N. Baluc, J. Haertwig, J. Baruchel

- “Complementary observations of defects in quasicrystals by X-ray topography and electron microscopy”  
 Physica B 253 (1998) 61-67
- [43] L. Mancini  
 « Etude des défauts dans les quasicristaux en utilisant les aspect nouveau de l'imagerie aux rayons X associés aux sources synchrotron de troisième génération »  
 Ph.D. Thesis, Université J. Fourier de Grenoble (1998)
- [44] S. Balibar and B. Castaing  
 « Possible observation of the roughening transition in helium »  
 J. Physique Lett. 41 (1980) L329-L332
- [45] W. K. Burton and N. Cabrera  
 Discuss. Faraday Soc. 5 (1949) 33
- [46] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber and W. Weibel  
 « 7x7 Reconstruction on Si(111) Resolved in Real Space »  
 Phys. Rev. Lett. 50, 2 (1983) 120-123
- [47] Y. Massiani, S. Ait Yaazza and J. P. Crousier  
 « Electrochemical behavior of quasicrystalline alloys in corrosive solution »  
 J. Non-Cryst. Solids 159 (1993) 92-100
- [48] C. J. Jenks  
 « Surface Characteristics of Quasicrystalline Materials : an Overview of Work Conducted at Ames Laboratory »  
 MRS Proceedings, 553 (Fall Meeting 1998) 219-230
- [49] C. J. Jenks and P. A. Thiel  
 « Quasicrystals : a short review from a surface science perspective »  
 Langmuir 14, 6 (1998) 1392-1397
- [50] P. A. Thiel, A. I. Goldman and C. J. Jenks  
 « Physical Properties of Quasicrystals – Surface Science of Quasicrystals »  
 Springer collection in Solid-State science, ed. Stadnik, 126 (1999) 327-359
- [51] R. Belkhou, N. T. Barrett, C. Guillot, M. Fang, A. Barbier, J. Eugène, B. Carrière, D. Naumovic and J. Osterwalder  
 « Formation of a surface alloy by annealing of Pt/Cu(111) »  
 Surf. Sci. 297 (1993) 40-56
- [52] Y. Gauthier, P. Dolle, R. Baudoing-Savois, W. Hebenstreit, E. Platezgummer, M. Schmid and P. Varga  
 « Chemical ordering reconstruction of Pd<sub>25</sub>Co<sub>75</sub>(100) : a LEED/STM study »  
 Surf. Sci. 396 (1998) 137-155

- [53] Y. Gauthier, R. Baudoing-Savois, J. Rundgren, M. Hammar and M. Gothelid  
« Reconstruction of the  $\text{Ni}_{50}\text{Pd}_{50}(100)$  surface : a LEED and STM study »  
Surf. Sci. 327 (1995) 100-120
- [54] N. Derry, C. B. McVey and P. J. Rous  
« The surface structure and segregation profile of  $\text{Ni}_{50}\text{Pd}_{50}(100)$  : a dynamical LEED study »  
Surf. Sci 326 (1995) 59-66
- [55] I. Meunier, G. Tréglia, J.-M. Gay, B. Aufray and B. Legrand  
« Ag/Cu(111) structure revisited through an extended mechanism for stress relaxation »  
Phys. Rev. B 59, 16 (1999) 10910-10917
- [56] M. Boudard  
Thesis: « Structure et propriétés dynamiques de la phase icosaedrique AlPdMn »  
Institut National Polytechnique de Grenoble
- [57] M. Boudard, M. de Boissieu, C. Janot, G. Heger, C. Beeli, H. U. Nissen, H. Vincent, R. Ibberson, M. Audier and J. M. Dubois  
« Neutron and x-ray single-crystal study of the AlPdMn icosahedral phase »  
J. Phys. Cond. Matt. 4 (1992) 10149-10168
- [58] M. Boudard, M. de Boissieu, J. P. Simon, J. F. Berar and B. Doisneau  
« Phason strain in a mechanically polished AlPdMn icosahedral single quasicrystal »  
Phil. Mag. Lett. 74, 6 (1996) 429-437
- [59] A. Katz and D. Gratias  
« Chemical order and local configuration in AlCuFe-type icosahedral phase »  
Proceeding of the 5<sup>th</sup> International Conference on Quasicrystals, (Avignon 1995) 164-167
- [60] A. Katz and D. Gratias  
« A geometric approach to chemical ordering in icosahedral structures »  
J. Non-Cryst. Solids 153&154 (1993) 187-195
- [61] M. de Boissieu, P. Guyot and M. Audier  
« Lectures on Quasicrystals – Quasicrystals : quasicrystalline order, atomic structure and phase transition »  
Winter school on Quasicrystals – Aussois (1994) 1-152
- [62] C. Janot  
« Conductivity in quasicrystals via hierarchically variable-range hopping »  
Phys Rev. B 53 (1996) 181
- [63] J. Alvarez, Y. Calvayrac, J. L. Joulaud and M. J. Capitan  
« Characterization of the five-fold plane surface of an  $\text{Al}_{70.4}\text{Pd}_{21.4}\text{Mn}_{8.2}$  quasi-crystal by means of surface X-ray diffraction »

Surf. Sci. 423 (1999) L251-L257

- [64] M. Audier, M. Durand-Charre and M. de Boissieu  
« AlPdMn phase diagram in the region of quasicrystalline phase »  
Phil. Mag. B 68, 5 (1993) 607-618
- [65] J. Chevrier, G. Cappello, F. Comin and J. P. Palmari  
“Observation of surface transformations on the quasicrystal AlPdMn”  
Invited talk at the Conference “New Horizons in Quasicrystals”, Ames Iowa 1996



## II – METHODE D'EXPLORATION DE LA SURFACE DU QUASICRISTAL

La première partie de ce chapitre se propose de guider le lecteur à travers les expériences qui ont été effectuées durant ce travail de thèse et dont les résultats seront discutés, ensuite, dans les chapitres III, IV et V.

Dans une approche expérimentale basée sur plusieurs techniques d'analyse des surfaces, le but ici est de montrer que le choix de ces méthodes résulte d'une stratégie expérimentale permettant de répondre aux questions sur la surface des quasicristaux qui nous ont paru importantes. On tentera, d'ailleurs, de souligner les limites de ces techniques, lorsqu'on les applique à l'étude des quasicristaux. Ces limites ont souvent pu être dépassées à l'aide d'expériences complémentaires.

La deuxième partie du chapitre concerne le montage et la mise en marche de deux instruments ensuite utilisés pour étudier les surfaces du quasicristal AlPdMn. Ce travail expérimental fait partie intégrante de cette thèse. Il s'agit essentiellement de la conception et du montage d'une expérience de microscopie à effet tunnel en ultravide et d'une chambre pour la diffraction d'électrons lents, aussi en ultravide. Les deux bâtis d'expérience ont été conçus et réalisés pour satisfaire les exigences spécifiques de préparation de la surface du quasicristal.

### II.A – PROBLEMES EXPERIMENTAUX DANS L'ETUDE DES SURFACES DES QUASICRISTAUX

#### II.A.1] INTRODUCTION

Les problèmes ouverts concernant les surfaces des quasicristaux, nous l'avons vu dans la section C du chapitre I, touchent plusieurs aspects de la physique des surfaces :

- ✓ La définition même de surface et son unicité, qui ne sont pas garanties dans un système qui n'est pas invariant par translation
- ✓ La composition chimique des premiers '*plans*' à proximité de la surface

- ✓ La structure de la surface du quasicristal, en relation avec la structure du quasicristal massif.
- ✓ La morphologie induite par une structure quasicristalline et les éléments structuraux permettant de la décrire en l'absence de réseau de Bravais.
- ✓ Les propriétés électroniques
- ✓ La réactivité chimique et les propriétés tribologiques de cette surface.

La science des surfaces met à notre disposition plusieurs outils expérimentaux pour analyser ces différents aspects :

- ✓ Les spectroscopies d'électrons Auger et de photoémission, donnent accès à la composition chimique de la surface et à ses propriétés électroniques.
- ✓ Les techniques de diffraction d'électrons lents et des rayons X en incidence rasante sont très sensibles à la structure de la surface, et permettent une comparaison avec la structure en volume du quasicristal.
- ✓ Les microscopies à haute résolution, comme la microscopie à effet tunnel et à force atomique, représentent des moyens de caractérisation excellents des surfaces dans l'espace direct. Ces microscopies en champ proche montrent une grande versatilité qui s'étend de l'étude de la structure et de la morphologie de la surface à l'analyse des propriétés électroniques et tribologiques.
- ✓ Dans le contexte de l'ESRF, on peut sonder simultanément la structure en volume et le lien entre la surface et le volume. C'est essentiellement le but des mesures de génération d'ondes stationnaires présentées au chapitre V.

Dans ce survol on a cité, au moins implicitement, huit techniques (XPS, Spectroscopie Auger, EELS, Diffraction des rayons X, SEXAFS, LEED, STM et AFM). Est-il vraiment nécessaire d'analyser tous ces aspects de la surface du quasicristal, ou bien peut-on se focaliser sur une caractéristique précise ? L'originalité de cette surface et la grande sensibilité de ses propriétés aux variations structurales et chimiques, nous conduisent à penser qu'une approche basée sur une seule technique ne permettrait pas d'appréhender les caractéristiques essentielles du problème, à ce stade du sujet, en tous cas.

Par exemple, la structure très complexe du quasicristal ne permet pas, nous l'avons vu, de découpler simplement le problème de la structure et celui de la composition chimique de la surface. D'autant plus que ces deux aspects dépendent sensiblement de la façon de préparer la surface. Dans la première étape de cette étude, on s'est servi alors de moyens de caractérisation rapides de la composition et de la structure des surface. De cette manière, il a été possible

d'analyser l'échantillon en fonction du type et du nombre de cycles de préparation, des températures de recuit de l'échantillon et des gaz introduit volontairement dans l'enceinte ultravide (argon, oxygène, air).

## II.A.2] CHIMIE ET STRUCTURE

Posons d'abord le problème de la caractérisation de la surface du point de vue de la composition chimique. Les spectroscopies de surface (XPS et Auger) peuvent apporter une réponse à cette question. Ces techniques sont basées sur l'analyse des électrons photoémis ou émis par effet Auger, lorsque la surface est irradiée par un faisceau de rayons X monochromatique (l'émission Auger peut aussi être provoquée par un faisceau d'électrons). Ces électrons proviennent essentiellement de la zone proche de la surface, car leur libre parcours moyen inélastique est limité à quelques nanomètres. L'énergie cinétique des électrons est, en première approximation, la signature chimique de l'atome émetteur, tandis que leur flux est lié à la concentration à la surface de l'espèce chimique concernée.

Une utilisation plus fine de ces spectroscopies (analyse des déplacements et des formes des pics, apparition de pics satellites, photoémission résolue en angle) apporte des renseignements sur l'environnement chimique local de l'atome émetteur et sur les propriétés électroniques de la surface (caractère métallique ou isolant, structure de bandes, excitations collectives).

La limite de ces techniques, appliquées à l'étude des quasicristaux, repose essentiellement sur leur précision, qui atteint, dans le meilleur des cas, le 1% sur la composition chimique de surface. L'erreur peut s'élever à plusieurs pour-cent en l'absence d'une surface étalon de composition connue. Nous avons vu, dans le paragraphe *I.C.3.b*, que le domaine d'existence de la phase icosaédrique de AlPdMn est très petite dans le diagramme de phase ternaire : une variation de moins de 1% compromet sérieusement la stabilité de la phase quasicristalline. Par conséquent ces mesures ne suffisent pas à déterminer le caractère quasicristallin de la surface et elles doivent être accompagnées par des mesures sensibles directement à la structure atomique de la surface, comme la diffraction des rayons X en incidence rasante.

En diffraction on a accès au réseau réciproque et donc à la symétrie et à la position des pics de surface. Cela permet de comparer directement la structure de la surface à celle du volume et de déterminer les caractéristiques des premiers plans. De plus, dans les sources de rayons X comme les synchrotrons, les faisceaux présentent une cohérence transverse de plusieurs microns. Cette grande cohérence spatiale permet de sonder l'ordre à grande distance de la surface et d'observer la différence entre un quasicristal, un approximant de grande maille et une structure cristalline.

Finalement on note que la diffraction des rayons X fournit aussi des renseignements quantitatifs sur la morphologie de la surface.

La versatilité de cette technique est, toutefois, limitée par deux aspects :

- ✓ A cause de la forte pénétration des rayons X dans la matière ( $\sim 5\text{nm}$  même au dessous de l'angle critique), la diffraction des rayons X n'est pas intrinsèquement sensible à la surface. Le rapport entre le signal de surface et le signal provenant du volume est très faible (environ  $10^{-8}$ ) et impose l'utilisation de sources de rayons X de haute brillance, comme les synchrotrons.
- ✓ Il s'agit d'une technique à haute résolution : on explore des petites zones de l'espace réciproque, mais on n'en a jamais une vue d'ensemble.

Cette méthode, née pour les analyses fines, n'est pas efficace pour un travail de première caractérisation de la surface, comme celui que nous présentons dans le chapitre *III.A*. La diffraction d'électrons lents (LEED), par contre, s'adapte mieux à ce type d'étude. Il s'agit, tout d'abord, d'une technique intrinsèquement sensible à la surface : les électrons de basse énergie (10-500 eV) ont une longueur de pénétration dans la matière de quelques Angström. En plus les électrons diffractés par la surface sont collectés sur un écran fluorescent. Cela permet d'observer, en une seule fois, l'intersection de toutes les tiges de diffraction avec la sphère d'Ewald. Donc cette technique représente un moyen rapide pour suivre l'évolution de la structure de la surface (la symétrie, la position des pics) en fonction de sa préparation.

En contrepartie la cohérence transverse du faisceau d'électrons est, au mieux, de quelques dizaines de nanomètres. Cela est une limite dans l'étude des surfaces quasicristallines, car on ne peut pas observer l'évolution de l'ordre à grande distance, ni distinguer une structure cristalline d'un approximant de grande maille.

### II.A.3] STRUCTURE ET MORPHOLOGIE

Grâce aux techniques de diffraction et de spectroscopie, nous pouvons caractériser l'ordre structural et la composition chimique de la surface, ainsi que ses propriétés électroniques. Cependant ces techniques apportent une information moyenne sur une large portion de la surface et elles ne permettent pas d'avoir une vision locale de la structure. Cela représente une limite dans l'étude de la morphologie et des relations entre morphologie et structure. Cette remarque, en physique des surfaces, est une banalité qui explique le succès considérable des microscopies en champ proche. Dans le cas des quasicristaux, où l'on s'attend à une surface très compliquée, elle mérite d'être reprise.

De fait les microscopies en champ proche, telles que la microscopie à effet tunnel (STM) et la microscopie à force atomique (AFM), ouvrent le champ aux observations dans l'espace direct, à toutes les échelles comprises entre l'Angström et 100 micromètres.

De cette manière, nous avons une *vision* locale de l'ordre à la surface, et nous pouvons analyser l'influence que la structure du quasicristal a sur sa morphologie. De plus, en AFM, il est possible de sonder directement, après l'analyse de la morphologie, les propriétés tribologiques du quasicristal, telles que la friction et l'adhésion.

Dans le chapitre IV de cette thèse on présentera les observations en microscopie à effet tunnel de la surface de symétrie cinq du quasicristal, à l'issue de la préparation par bombardement et recuit. Nous avons suivi l'évolution de cette surface en fonction de la température de recuit entre 500K et 800K. Le STM, monté dans la même enceinte ultravide où l'on prépare la surface, permet d'étudier la surface propre.

Nous avons remarqué une forte inhomogénéité des surfaces ainsi préparées : alternance de zones plates et rugueuses, apparition de trous facettés avec des marches de plusieurs centaines d'Angström, apparition de phases précipitées à la surface. Ces mesures ont alors été complétées par des observations en microscopie optique et de microscopie à balayage électronique (SEM). Ces expériences, et notamment les mesures de microscopie électronique, nous ont montré que certains échantillons se dégradent, avec la formation de précipités cristallins à la surface. Comme ces précipités peuvent envahir, dans le pire des cas, toute la surface, il est important de les caractériser, pour ne pas confondre une transformation massive de l'échantillon avec un effet de surface.

## II.B – MONTAGES EXPERIMENTAUX

Ce travail de thèse fait partie, expérimentalement, du développement du *Surface Science Laboratory* de l'*ESRF*, qui inclue maintenant les expériences sous ultravide suivante : un microscope à effet tunnel (STM) sous ultravide (UHV), un diffractomètre d'électrons lents (LEED), un bâti UHV d'analyse chimique de surface et de spectroscopie (X-ray Photoemission Spectroscopy, Auger Electron Spectroscopy) et une chambre de croissance par ablation laser.

Au cours de cette thèse, on a développé le STM sous UHV et le LEED sous UHV pour les appliquer au projet de recherche sur les quasicristaux.

## II.B.1] MICROSCOPIE TUNNEL A BALAYAGE (SCANNING TUNNELLING MICROSCOPY)

Le microscope à effet tunnel que nous avons utilisé consiste en une tête STM commerciale, conçue par Besocke [1], et d'un bâti ultravide permettant de préparer et d'étudier la surface du quasicristal, toujours sous atmosphère contrôlée. Le principe de fonctionnement de la tête du microscope est décrit dans la Table 1. La chambre ultravide, décrite dans la Table 2, a été projetée de manière à pouvoir bombarder et recuire la surface in situ.

Ce type d'expérience nécessite :

- ✓ Un système de pompage permettant d'aller de la pression atmosphérique à l'ultravide. Cela est réalisé à l'aide d'une pompe turbo-moléculaire (60 litres/sec.) et d'une pompe ionique (120 litres/sec.). La pompe turbo permet d'atteindre en quelques minutes la pression de  $10^{-6}$ - $10^{-5}$  torr. Après 24-48 heures d'étuvage à environ  $120^{\circ}$  C, la pression dans la chambre est de l'ordre de  $10^{-9}$ - $10^{-8}$  torr : nous pouvons alors démarrer la pompe ionique, qui permet d'obtenir un vide résiduel d'environ  $5 \cdot 10^{-11}$  torr, avec un spectre de pressions partielles largement dominé par l'hydrogène (Figure II-4).
- ✓ Un canon à ions pour le nettoyage de la surface
- ✓ Une rentrée de gaz propre (Argon pour l'ablation ionique ; oxygène ou autres gaz pour les études de réactivité chimique).
- ✓ Un four pour recuire l'échantillon après le bombardement ionique (Table 3).

Des contraintes d'ordre géométrique et mécanique, imposées par la tête du microscope, nous obligent à déplacer l'échantillon dans la chambre, lors de la préparation de la surface :

- ✓ La surface ne peut pas être bombardée lorsque l'échantillon se trouve en position de mesure, face au microscope (Figure II-1).
- ✓ Les éléments piézo-électriques du microscope ne supportent pas les températures supérieures à 180° C.

### Table 1 : Tête du Microscope à Effet Tunnel (STM)

La tête du microscope à effet tunnel conçu par Besocke [1] est constituée, pour l'essentiel, de quatre éléments piézo-électriques cylindriques (voir Figure II-1a).

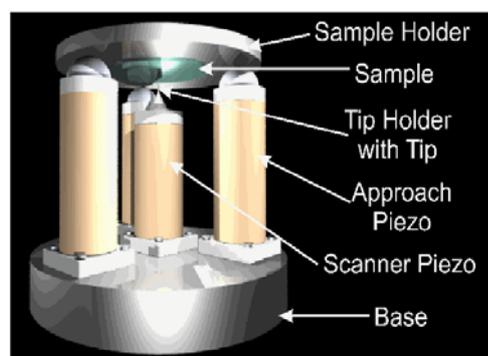
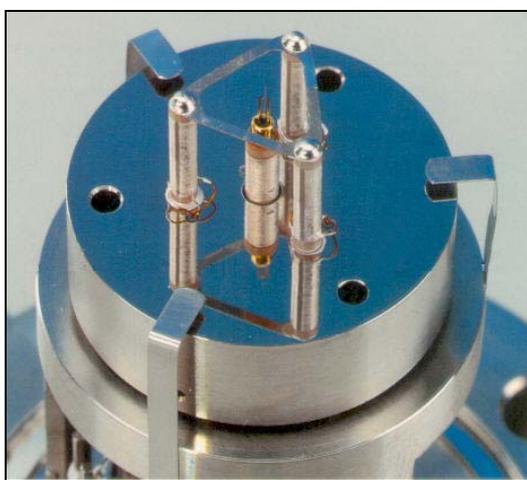


Figure II-1 : Tête du microscope à effet tunnel Besocke

Le cylindre central loge la pointe, tandis que les trois autres servent d'appui pour le porte échantillon, qui a la forme d'une triple hélice (voir Figure II-1b).

Le moment de l'approche est particulièrement critique, puisqu'on doit placer l'échantillon à moins d'un nanomètre de la pointe en partant d'une distance initiale macroscopique (de l'ordre du millimètre). Une succession d'impulsions de tension, appliquées aux éléments piézo-électriques, fait tourner l'échantillon par saut ; la présence des plans inclinés fait que, dans un sens, la pointe s'approche de l'échantillon, et dans l'autre s'en éloigne.

Ensuite il s'agit de contrôler les mouvements lors de la mesure. Cela aussi est permis par les cylindres piézo-électriques, qui peuvent produire les déplacements de l'échantillon avec une précision de moins d'un angström, par des tensions appliquées de l'ordre de 10 à 200 volts. Les cylindres extérieurs assurent les déplacements en X et Y et, lorsque la pointe balaye la surface, un système d'asservissement électronique actionne le piézo-électrique central (le long de l'axe Z) de façon à maintenir constant le courant tunnel.

Table 2 : Chambre du STM

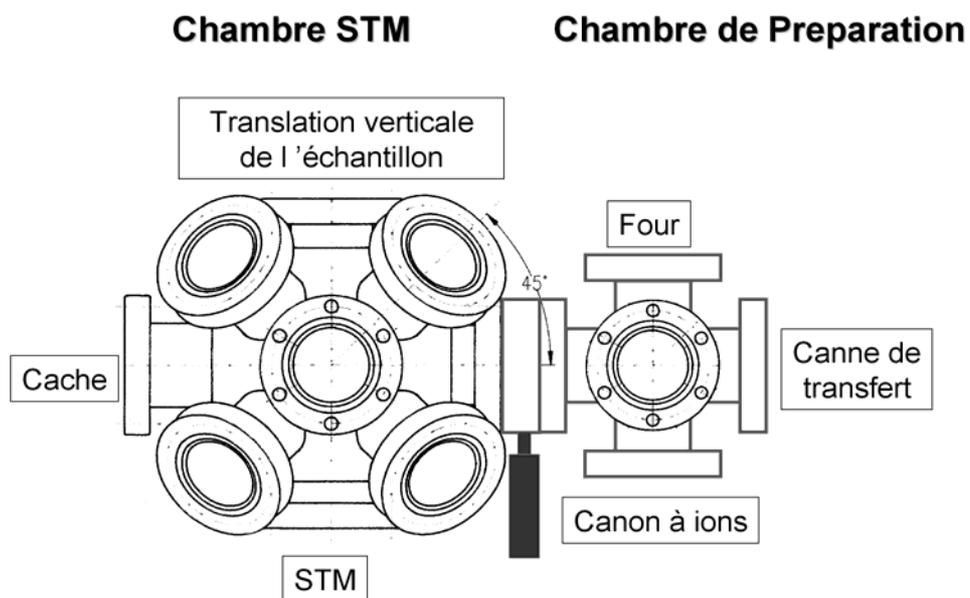


Figure II-2 : Schéma de la chambre du STM. La partie droite loge le STM et la partie gauche est consacrée à la préparation de l'échantillon. Les deux parties sont pompées séparément.

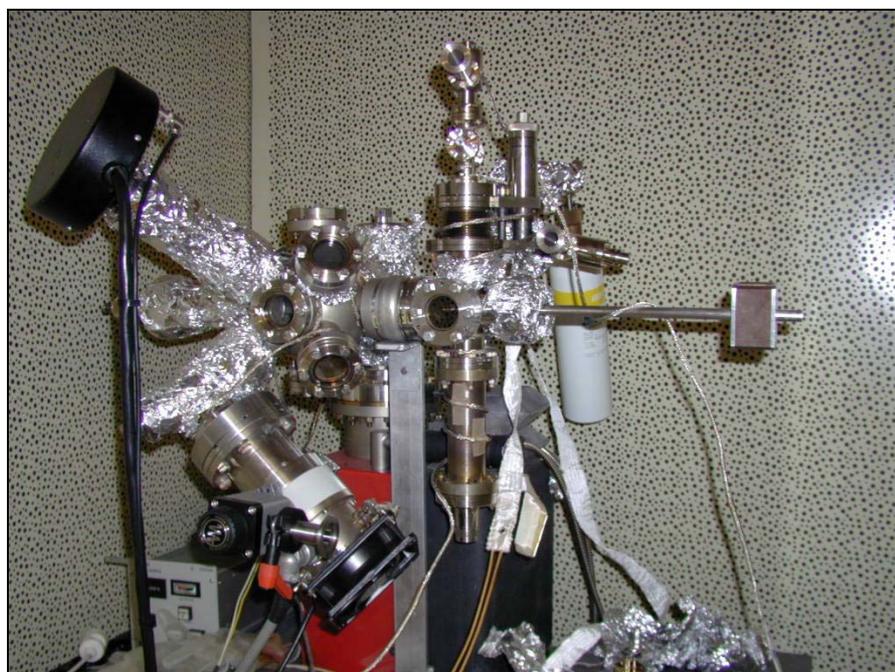


Figure II-3 : Photo de la chambre du STM

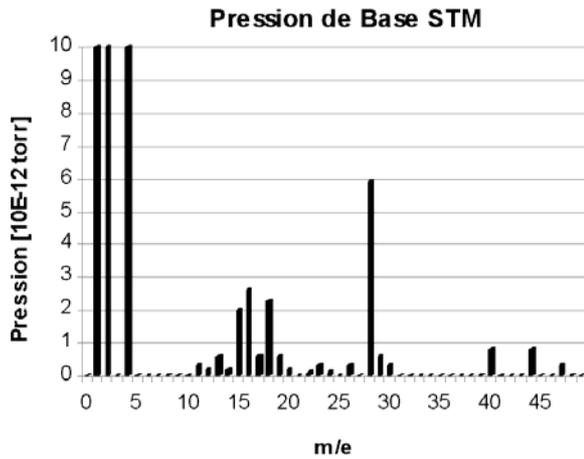


Figure II-4 : Pressions partielles du vide résiduel dans l'enceinte du STM. La pression totale est inférieure à  $10^{-10}$  torr, et le spectre est largement dominé par l'hydrogène et l'hélium.

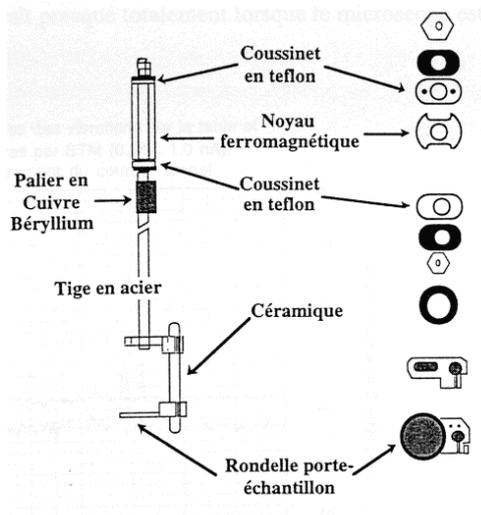


Figure II-5 : Manipulateur pour positionner l'échantillon sur le microscope.

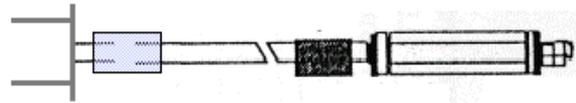


Figure II-6 : Cette canne de transfert permet de transporter l'échantillon du manipulateur dans la chambre de préparation. Le couplage mécanique avec l'extérieur se fait, comme pour le manipulateur, par l'interaction entre un aimant permanent (à l'extérieur de la canne) et le noyau de ferrite qui est solidaire avec la tige.

On a donc construit un système de transfert sous UHV, qui permet de poser l'échantillon sur la tête du microscope après préparation de la surface et refroidissement (Figure II-5).

On s'est, par ailleurs, aperçu qu'il est intéressant de disposer de deux chambres différentes, séparées par une vanne et pompées séparément : une chambre pour la préparation de l'échantillon et l'autre pour les mesures STM. Cela offre plusieurs avantages :

- ✓ La disposition du canon à ions et du système de chauffage peut être choisie librement. Cela permet d'améliorer l'efficacité du bombardement et la propreté du recuit. Par ailleurs cette option limite le risque d'accident pour le microscope : en cas d'évaporation, fusion ou chute de l'échantillon la tête du STM n'est pas endommagée.

- ✓ Lors du changement de la pointe du STM, on peut garder l'échantillon sous vide dans la chambre de préparation. Etant donné le temps de préparation de la surface après exposition à l'air, le gain en terme de temps est considérable (plusieurs jours).
- ✓ On change l'échantillon sans contaminer, par une remise à l'air, la chambre du STM. La possibilité de pomper séparément les deux parties de la chambre réduit sensiblement les temps d'étuvage.

Nous avons opté pour le montage schématisé dans la Figure II-2.

### Table 3 : Four

Le chauffage de l'échantillon se fait par bombardement électronique en face arrière. Les électrons sont émis, par effet thermoélectronique, par un filament de tungstène et ils sont accélérés par une différence de potentiel entre le filament et l'échantillon (Figure II-7).

Puisque le potentiel sur le filament peut atteindre les 1000 volt, on prend garde à l'isolement et aux connexions du filament.

Finalement, le filament de tungstène a été entouré par un cylindre en tantale, qui se trouve au même potentiel que le filament (~1000 V). Cela permet de focaliser les électrons sur l'échantillon, pour ne pas chauffer les autres parties de la chambre : chaque pièce chauffée dégage des molécules chimiquement réactives, comme O<sub>2</sub>, CO et CO<sub>2</sub>. Cette augmentation de la pression résiduelle pendant le recuit détériore la qualité de la surface.

On se sert d'un système de translation qui a été développé au laboratoire, compatible avec l'ultravide, pour approcher le filament de l'échantillon.

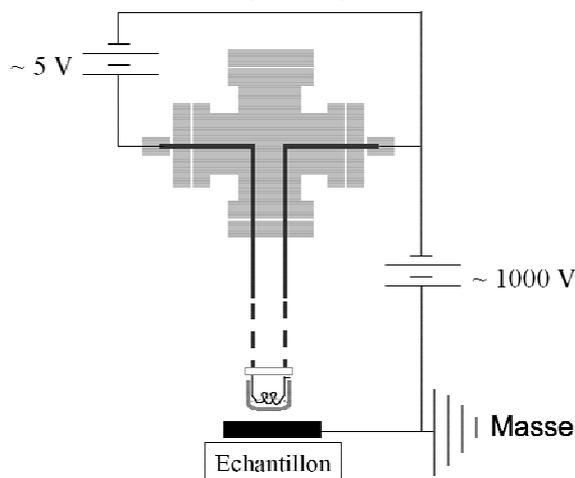


Figure II-7 : Système de chauffage de l'échantillon par bombardement électronique.

Avant le début des expériences sur les quasicristaux, les performances du microscope ont été vérifiées sur la surface (111) de l'or, comme on le montre dans la Table 4.

Après que le microscope ait été monté dans la chambre ultravide, des problèmes d'instabilité due aux vibrations, sont apparus. Il s'agit d'une résonance propre de l'enceinte ultravide, excitée par les vibrations sonores d'environ 200 Hertz, se propageant dans l'air. Des panneaux anti-vibrations, entourant l'ensemble du microscope, se sont montrés suffisants pour isoler acoustiquement le microscope de l'extérieur.

#### Table 4 : Mise au point du Microscope à Effet Tunnel

Les tests du microscope à effet tunnel ont été faits, à l'air, sur des couches d'or, déposées sur un substrat de verre. Un recuit à la flamme permet au film d'or de recristalliser. Dans ces conditions, l'or montre, de préférence, la surface (111) de sa structure *fcc* [2] [3].

Sur ces échantillons, nous avons pu obtenir la résolution atomique (Figure II-8), ainsi que la reconstruction  $23 \times \sqrt{3}$ , bien connue, de cette surface (Figure II-9) [4] [5] [6].

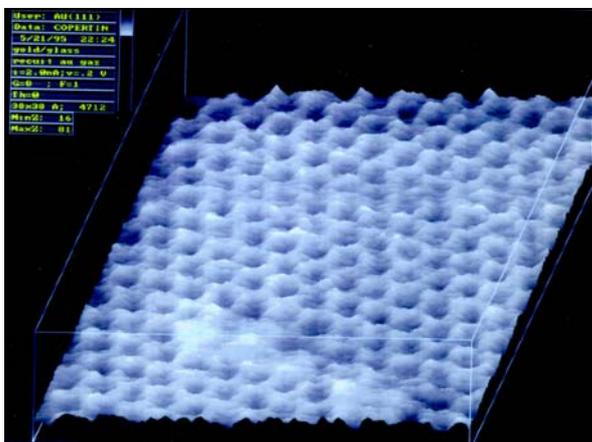


Figure II-8 : Image  $38 \text{ \AA} \times 38 \text{ \AA}$ . Résolution atomique sur la surface (111) de l'or.

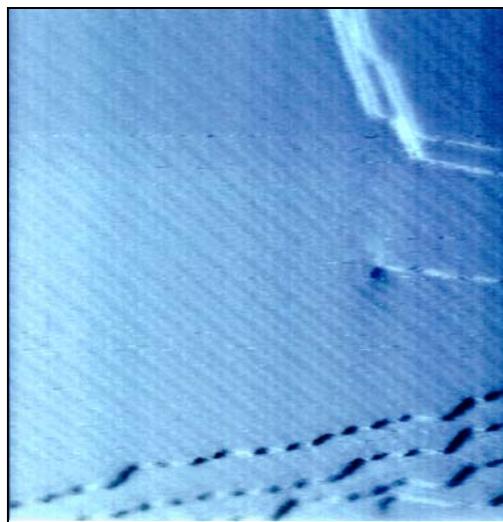


Figure II-9 : Image  $1230 \text{ \AA} \times 1230 \text{ \AA}$ . Reconstruction  $23 \times \sqrt{3}$  de la surface Au(111).

Après l'installation du microscope dans l'enceinte ultravide, on note l'apparition d'une instabilité due à la présence de vibrations. On a alors vérifié que les vibrations mécaniques, transmises par le sol, sont bien amorties par le support de la chambre du STM (une table en marbre posée sur des pieds en caoutchouc).

Par contre on a remarqué que des vibrations sont transmises par l'air. En fait il s'agit d'une fréquence précise, qui excite une résonance de la chambre du STM. Cette fréquence a été mesurée grâce à un générateur de fréquence artisanal (Figure II-10) : en phase de mesure l'image disparaît complètement lorsque on produit une fréquence de 233 Hertz (Si bémol). Les panneaux insonorisant montrés en Figure II-11 isolent efficacement le bâti ultravide de l'environnement.



Figure II-10 : Générateur de fréquences acoustiques (200-3200 Hertz). La chambre du STM entre en résonance à la fréquence d'environ 230 Hertz.

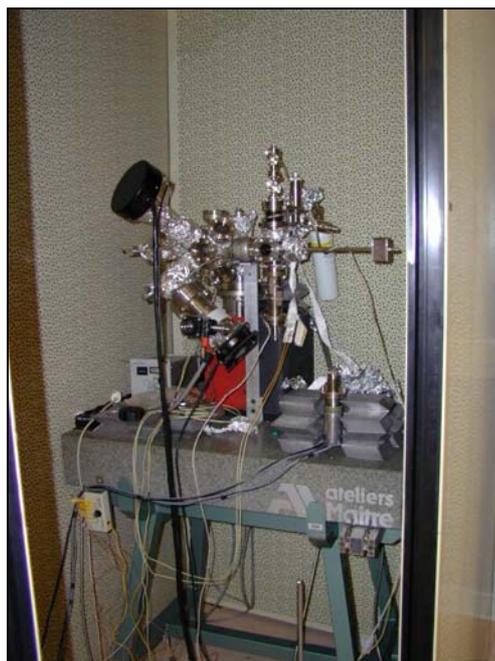


Figure II-11 : La chambre du STM est posée sur une table marbre, alourdie par du plomb. L'isolement acoustique est fait par les panneaux insonorisants.

### II.B.2] DIFFRACTION D'ELECTRONS LENTS (LOW ENERGY ELECTRON DIFFRACTION)

La conception de la chambre de diffraction d'électrons lents (Figure II-12) est très proche de celle du microscope à effet tunnel. En fait les exigences, concernant la préparation de l'échantillon sont les mêmes :

- ✓ Un canon à ions d'argon pour le nettoyage de la surface, avec une entrée de gaz (Argon)
- ✓ Un four pour chauffer l'échantillon jusqu'à la température d'environ 1000 Kelvin
- ✓ Un système de pompage turbo - ionique, pour passer de la pression atmosphérique jusqu'à l'ultravide ( $1-2 \times 10^{-10}$  torr, dans ce cas-ci).

La chambre du LEED (Figure II-13) est équipée d'un manipulateur avec cinq degrés de liberté : les trois translations et deux rotations (Figure II-14). L'utilité des degrés de translation apparaît lorsque l'on veut déplacer l'échantillon par rapport au faisceau d'électrons, pour faire diffracter des zones différentes de la surface. Il est aussi intéressant de changer l'orientation de l'échantillon, par rapport à l'écran du LEED, pour aligner, dans l'espace, les tiges de diffraction de la surface avec le faisceau d'électrons incident. La possibilité de tourner l'échantillon s'est révélée particulièrement intéressante lorsque nous avons étudié des surfaces très désorientées.

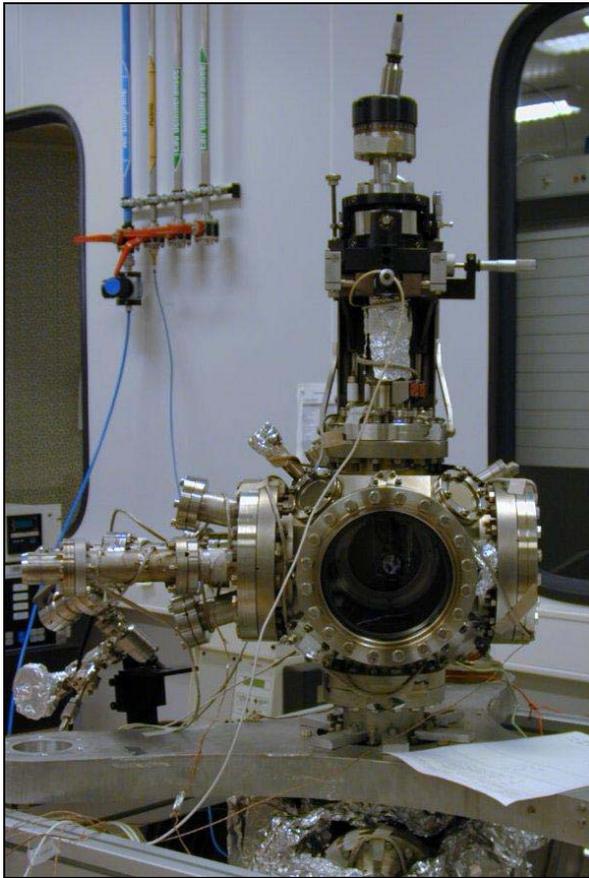


Figure II-12 : Photo de la chambre LEED. On voit le manipulateur (en haut), le canon à ions avec la rentrée d'argon (à gauche) et la pompe ionique (sous le support).



Figure II-13 : Image du LEED. Dans la Figure II-14, le LEED est monté dans la chambre et on en voit l'écran derrière le porte-échantillon

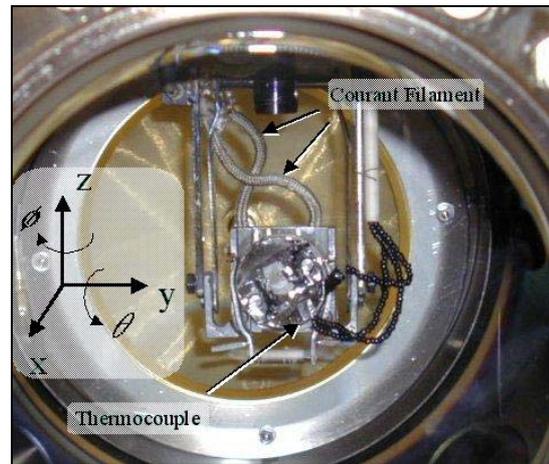


Figure II-14 : Agrandissement de la Figure II-12. Dans le hublot on voit le porte-échantillon, avec les fils du thermocouple et ceux du filament. L'isolement électrique est fait par des céramiques. On distingue l'écran LEED

Puisque pour ce type d'expérience il n'est pas nécessaire de transférer l'échantillon, on a opté pour un système de chauffage intégré dans le porte-échantillon. Cette solution est beaucoup plus simple que celle choisie pour le STM, car le four reste solidaire de l'échantillon.

Ce four consiste en une céramique creuse, à l'intérieur de laquelle on monte un filament de tungstène. Le trou de la céramique est couvert par une feuille de tantale épaisse, sur laquelle on

soude des languettes, aussi en tantale. L'échantillon est pincé entre ces languettes et la plaque de tantale. C'est la plaque de tantale qui est chauffée par les électrons émis par le filament et accélérés par une différence de potentiel.

Donc le but de cette feuille de tantale est d'être un support pour l'échantillon et, aussi, de rendre uniforme le chauffage par bombardement électronique. Nous avons soudé sur le tantale, en contact avec l'échantillon, un thermocouple (Figure II-14), ce qui nous a permis de connaître constamment les températures de recuit. Les contraintes imposées par l'ultravide rendent l'étalonnage en température très difficile à réaliser. Par contre la précision relative des mesures de température et leur reproductibilité sont remarquables.

Ces appareillages ont ensuite été utilisés tout au long de cette thèse. Les résultats LEED et STM sont présentés dans les chapitres III et IV de cette thèse.

## II.C – BIBLIOGRAPHIE

- 
- [1] K. Besocke  
« An easily operable scanning tunneling microscope »  
Surf. Sci. 181 (1987) 145-153
- [2] V. M. Hallmerk, S. Chiang, J. F. Rabolt, J. D. Swalen and J. R. Wilson  
« Observation of Atomic Corrugation on Au(111) by Scanning Tunneling Microscopy »  
Phys. Rev. Lett 59, 25 (1987) 2879-2882
- [3] D. Porath, Y. Goldstein, A. Grayevsky and O. Millo  
« Scanning Tunneling microscopy of annealing of gold films »  
Surf. Sci 321 (1994) 81-88
- [4] W. Haiss, D. Lackey, J. K. Sass and K. H. Besocke  
« Atomic resolution scanning tunneling microscopy images of Au(111) surfaces in air and polar organic solvent »  
J. Chem. Phys. 95 (1991) 2193-2196
- [5] J. V. Barth, H. Brune, G. Ertl and R. J. Behem  
« Scanning tunneling microscopy observation on the reconstructed Au(111) surface : Atomic structure, long-range superstructure, rotational domains, and surface defects »  
Phys. Rev. B 42, 15 (1990) 9307-9018
- [6] Y. Hasegawa and Ph. Avouris  
« Observation of the relaxation processes that follow atom removal from the Au(111) surface with the scanning tunneling microscope »  
J. Vac. Technol. B 12, 3 (1994) 1797-1800

## III – CARACTERISATION DE LA SURFACE

### III.A – PREPARATION ET EVOLUTION DE LA SURFACE

La première nécessité qui s'impose dans l'étude des surfaces en général est de mettre au point et de maîtriser un protocole permettant de préparer des surfaces de très grande qualité et, surtout, de façon reproductible. En général, de très grande qualité en physique des surfaces sous entend absence de contamination chimique, un ordre à longue distance mis en évidence par LEED et une bonne reproductibilité de ces observations. Etant données la nouveauté et la complexité du système intermétallique ternaire en question, il a fallu un travail systématique afin de comprendre l'évolution chimique, structurale, ainsi que morphologique des surfaces des quasicristaux.

Deux voies ont été explorées pour la préparation de la surface du quasicristal AlPdMn. La première consiste en plusieurs cycles de nettoyage par abrasion ionique, suivie par des recuits à différentes températures.

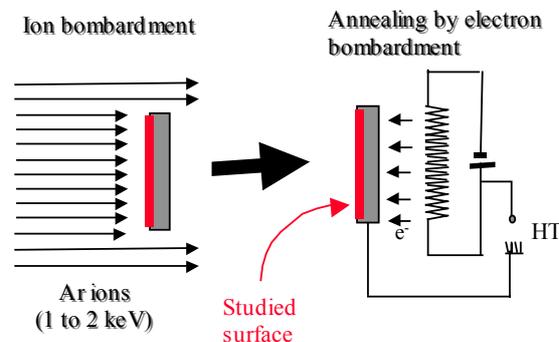


Figure III-1 : La surface a été nettoyée par abrasion ionique, avec des ions d'argon d'énergie comprise entre 1 et 2 keV. Ensuite l'échantillon a été recuit en chauffant la face arrière par bombardement électronique.

Dans ce cas, l'efficacité du bombardement ionique a été vérifiée par spectroscopie Auger et après chaque traitement thermique, la chimie de surface et sa structure ont été caractérisées par Photoémission X et Diffraction d'électrons lents.

Dans le deuxième cas, après nettoyage chimique (trichloréthylène, acétone et alcool), l'échantillon est simplement chauffé à très haute température, de manière à évaporer la fine couche d'oxyde qui couvre le quasicristal. Cette méthode très utilisée pour nettoyer les surfaces de silicium présente l'avantage, dans ce cas, de ne pas introduire de défauts structuraux à proximité de la surface à cause du bombardement ionique.

### III.A.1] EFFET DU BOMBARDEMENT IONIQUE

Après bombardement ionique, la propreté de la surface a été vérifiée par spectroscopie Auger, et la composition chimique mesurée par XPS (X-ray Photoemission Spectroscopy).

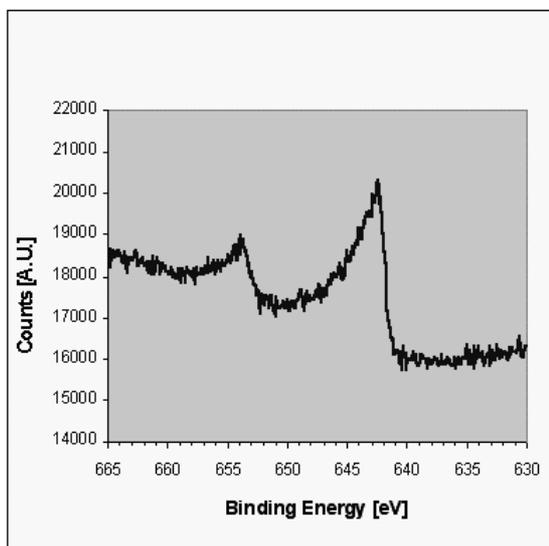


Figure III-2 : Pic XPS  $2p_{3/2}$  du manganèse, très large et asymétrique après bombardement ionique.

L'abrasion ionique, plus efficace sur les espèces chimiques légères telles que l'aluminium, laisse une surface fortement enrichie en palladium ( $Al_{40}Pd_{50}Mn_{10}$ ). On observe aussi un pic  $2p_{3/2}$  du manganèse très large et asymétrique (Figure III-2). Cette asymétrie est un effet connu, qui est attribué à l'écrantage du photo-trou par les électrons au niveau de Fermi [1]: ce processus trouve sa signature dans un pic de photoémission asymétrique vers les grandes énergies de liaison. Cette asymétrie peut donc être mise en relation avec un caractère métallique de la surface [2].

Il est par ailleurs connu que l'agressivité du bombardement est telle que l'on s'attend à trouver une surface très désordonnée et amorphisée par ce traitement. Cela est bien cohérent avec l'absence de cliché de diffraction d'électrons lents (LEED).

III.A.2] CHAUFFAGE A BASSE TEMPERATURE ( $500 \text{ K} < T < 700 \text{ K}$ )

A la suite du bombardement, l'échantillon a été recuit à plusieurs reprises, avec des traitements thermiques à des températures croissantes, pour activer la diffusion atomique à la surface et en permettre la réorganisation.

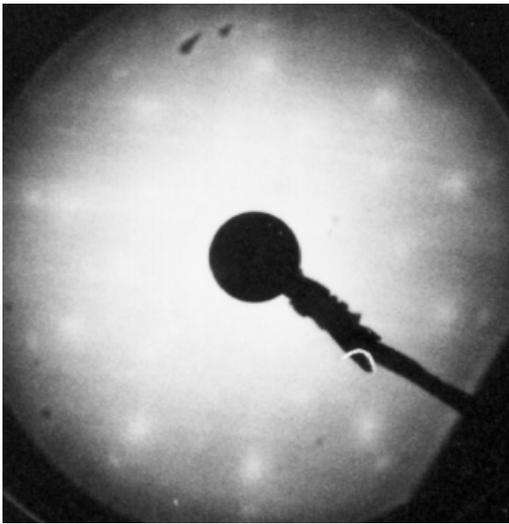


Figure III-3: Cliché de diffraction d'électrons lents obtenu après recuit à 600K. L'énergie du faisceau d'électrons est de 65 eV. On observe une pseudo-symétrie décagonale relative à la phase  $\beta$  (cristalline) en épitaxie sur le quasicristal.

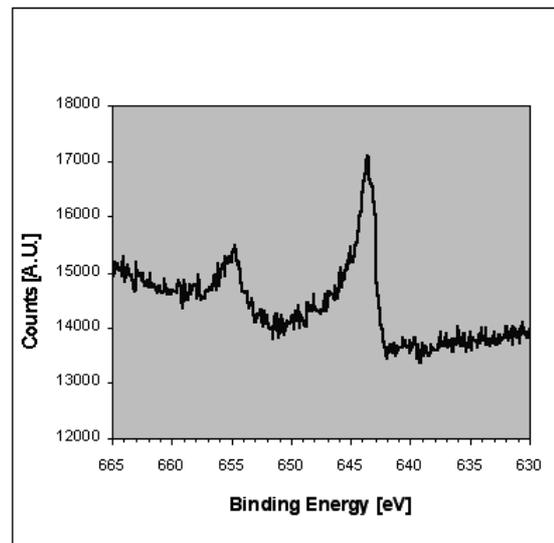


Figure III-4 : Pic XPS  $2p_{3/2}$  du manganèse, encore large et asymétrique après bombardement ionique et recuit à 600K.

A partir d'une température d'environ 500 K, on voit apparaître un premier cliché de diffraction de symétrie décagonale (Figure III-3), dont les tâches très élargies sont la signature d'une surface organisée seulement à courte distance. Dans ces mêmes conditions expérimentales, on trouve une composition chimique à la surface qui s'éloigne considérablement de la composition nominale du quasicristal ( $\text{Al}_{50}\text{Pd}_{40}\text{Mn}_{10}$ ) et un pic 2p du manganèse toujours large et asymétrique (Figure III-4). Ces mesures sont en bon accord avec l'hypothèse d'une structure cristalline se stabilisant en épitaxie sur le quasicristal [3]. Cet alliage de surface trouve son origine dans la variation chimique engendrée par le bombardement ionique, et qui ne peut pas se remettre en équilibre avec le volume à cause d'une diffusion qui est faible à cette température (500-700 K). En effet, la recristallisation est expérimentalement le seul effet observable du recuit à cette température. Des recuits longs ne changent pas cette situation sur la base de nos mesures. Le cliché LEED observé est notamment compatible avec cinq domaines d'une structure cubique de type CsCl présentant

un axe(110) perpendiculaire à la surface de symétrie cinq du quasicristal. Ce résultat provient de l'analyse quantitative des courbes I-V faites par le groupe de Ames sur le même type de surface [4][5][6]. La présence de cinq domaines de symétrie deux produit une pseudo symétrie dix en diffraction de surface.

III.A.3] CHAUFFAGE A TEMPERATURE MOYENNE ( $700\text{ K} < T < 900\text{ K}$ )

Quand la température du recuit est augmentée progressivement, on assiste, à partir de 700 K, à une évolution rapide des caractéristiques de la surface.

On remarque tout d'abord que, lorsqu'on dépasse cette température, le cliché de diffraction d'électrons lents change rapidement, en passant d'une pseudo symétrie décagonale à une symétrie clairement pentagonale.



Figure III-5 : LEED obtenu après recuit à 600K. A 85 eV, on observe un cliché de symétrie pentagonale, compatible avec la structure icosaédrique du quasicristal AlPdMn.

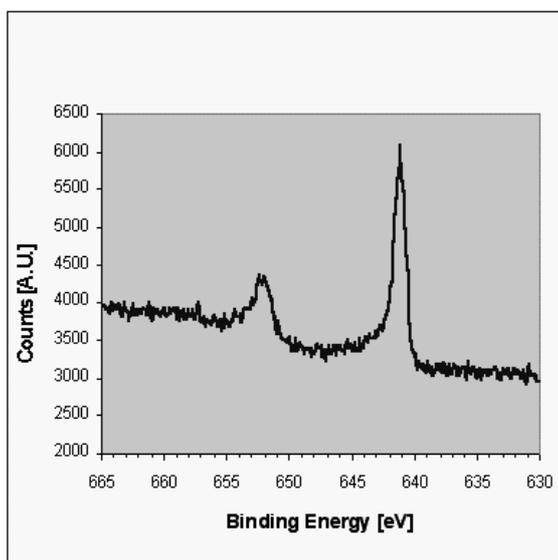


Figure III-6: Après recuit à environ 800K, le pic  $2p_{3/2}$  du manganèse devient symétrique, en même temps que la stoechiométrie de la surface évolue vers la composition nominale du quasicristal

Le cliché en Figure III-5 est compatible avec une structure de type icosaédrique et il est considéré comme représentatif d'un arrangement quasicristallin [7][8][9][10][11]. La richesse du cliché LEED et les tâches de diffraction très fines et bien définies montrent que la surface est bien organisée à l'échelle de la centaine d'Angström, qui est la longueur de cohérence transverse du faisceau électronique des diffractomètres d'électrons comme l'appareillage utilisé.

Les mesures de photoémission X montrent que, dans les mêmes conditions de température, la chimie de la surface évolue vers une composition  $Al_{70}Pd_{20}Mn_{10}$ . Nous assistons donc à une nette modification de la composition chimique de la surface, qui évolue, à la précision de l'XPS, vers la stoechiométrie nominale du quasicristal étudié. Cette variation stoechiométrique est aussi accompagnée d'une modification du pic  $2p_{3/2}$  du manganèse qui devient symétrique et considérablement plus étroit (Figure III-6). Cela est certainement à mettre en relation avec un abaissement de la densité électronique au niveau de Fermi, mesurée par UPS au LURE dans des conditions expérimentales très proches [12]. Cette transformation est irréversible. Elle ne peut être reproduite qu'après un nouveau cycle de bombardement et recuit.

#### III.A.4] CHAUFFAGE A HAUTE TEMPERATURE ( $T > 900$ K)

Comme il a déjà été dit précédemment une deuxième voie, alternative à celle du bombardement et recuit, a été explorée pour préparer des surfaces de quasicristaux. Il est connu par ailleurs que les surfaces d'autres systèmes, tels que le silicium et l'aluminium pur, peuvent être désoxydées par un simple chauffage à haute température. Dans le cas du silicium, il s'agit du protocole standard de préparation de la surface, car cela permet d'obtenir des surfaces propres et de très bonne qualité. De plus la simplicité de cette technique la rend intéressante aussi du point de vue des applications technologiques.

Dans notre cas, l'échantillon a été traité thermiquement directement après exposition à l'air, et ensuite à plusieurs reprises, après oxydation dans une pression contrôlée de  $10^{-5} - 10^{-6}$  torr d'oxygène pur. Dans un premier temps de longs recuits (12 à 24 heures) à 700-800 K ont permis de bien dégazer l'échantillon et son porte-échantillon. Ensuite le quasicristal a été chauffé à une température comprise entre environ 950 K et son point de fusion ( $\sim 1100$  K), les temps de recuits pouvant varier entre quelques minutes et plusieurs heures.

##### III.A.4.a) Désoxydation spontanée

Pour observer une éventuelle désoxydation spontanée de la surface, la température de l'échantillon a été augmentée progressivement, en suivant par spectroscopie Auger le pic correspondant à la transition KLL de l'oxygène.

De cette manière, nous avons pu avoir une mesure de la contamination de la surface résolue dans le temps. Cela a permis d'observer que, à partir de 1000 K, l'oxygène qui est présent à la surface

s'évapore. Comme le montre la Figure III-7, on voit la disparition progressive du pic Auger pendant le recuit [13].

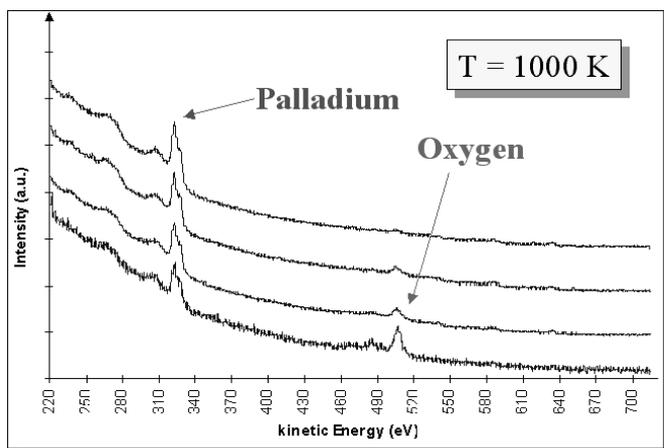


Figure III-7 : En chauffant l'échantillon à 1000K, on arrive à désoxyder complètement la surface de l'échantillon. Durant le chauffage on voit disparaître le pic relatif à la transition Auger KLL de l'oxygène. Le décalage entre la première et la dernière courbe est de 7 heures à 950-1000 K. Le temps de désoxydation diminue si l'on augmente la température du recuit.

A cette température, il a fallu 7 heures pour obtenir une surface propre, à la sensibilité de l'Auger. On a d'ailleurs observé que les temps de recuit se réduisent considérablement à des températures plus élevées, pouvant descendre jusqu'à quelques minutes pour une température proche du point de fusion du quasicristal.

#### III.A.4.b) Transformations induites par les recuits à haute température

Pendant les recuits à haute température (1000 K), on a pu mesurer la composition chimique de la surface par XPS. La composition stoechiométrique mesurée à haute température est  $Al_{64}Pd_{22}Mn_{14}$ , et donc très proche de celle observée après recuit à 800K, lorsque on observait un cliché LEED de symétrie pentagonale. Il faut remarquer que cette composition se maintient stable tout le long du recuit (de l'ordre d'une heure), et que le pic XPS 2p du manganèse devient de plus en plus étroit et symétrique. On trouve donc que, même à haute température, ces caractéristiques de la surface quasicristalline sont conservées.

Ces caractéristiques disparaissent soudainement si l'on arrête brusquement le chauffage et qu'on laisse refroidir l'échantillon. On assiste alors à un changement très rapide de la composition chimique, qui passe de  $Al_{64}Pd_{22}Mn_{14}$  à  $Al_{50}Pd_{49}Mn_1$ , avec la disparition presque totale du manganèse [14]. Cette composition se situe extrêmement loin de la phase icosaédrique dans le diagramme de phase de cet alliage ternaire.

Ce comportement étonnant, essentiellement incompris, est toutefois très reproductible et en bon accord avec les mesures de LEED, qui montrent après refroidissement une surface ordonnée

avec un cliché de symétrie décagonale présentant des tâches étendues [15]. Ce cliché est tout à fait analogue à celui observé après bombardement et recuit à basse température ( $T < 700$  K). La composition chimique correspond aussi à cette phase.

Pour retrouver la stoechiométrie du quasicristal, ainsi qu'un cliché de diffraction de symétrie pentagonale, il a fallu bombarder et recuire l'échantillon à plusieurs reprises et longtemps. D'autre part, on retrouve un cliché LEED de symétrie cinq en recuisant le quasicristal sans le bombarder, mais à des températures un peu inférieures (environ 970K) et pendant des temps qui peuvent varier entre vingt minutes et plusieurs heures (12 – 24 heures) en fonction de la durée du recuit à 1000K. A nouveau, on constate que les traitements à haute température sont exigeants. Au delà de leur difficulté expérimentale liée à la fusion de l'échantillon, il semble qu'ils permettent, au voisinage de la surface, de sortir facilement du domaine de stabilité du quasicristal.

#### III.A.4.c) Etude de l'évaporation

Dans le paragraphe précédent, on a décrit le comportement de la surface lors d'un recuit à très haute température, et notamment on a discuté l'évolution de la composition chimique engendrée par ce traitement thermique. Ce comportement est peut-être aussi à mettre en relation avec des phénomènes d'évaporation se produisant aux températures atteintes.

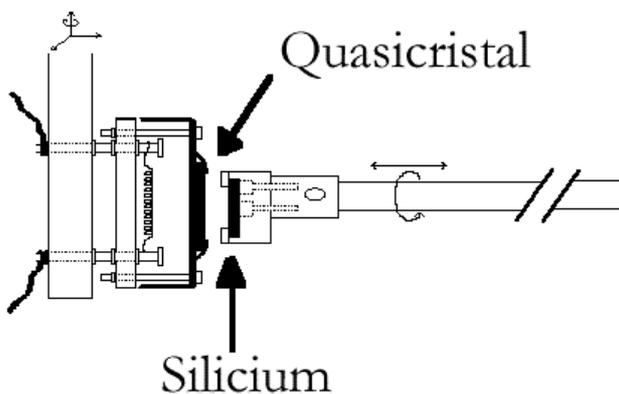


Figure III-8 : Un wafer de silicium propre est monté en face de l'échantillon. Cela permet de déposer sur le silicium ce qui s'évapore du quasicristal pendant les recuits à haute température, et de l'analyser en XPS. Des traces d'aluminium et manganèse ont été retrouvées sur le silicium

Dans le but de caractériser l'évaporation du quasicristal, l'échantillon a été chauffé en face d'un substrat de silicium propre, qui a ensuite été analysé par spectroscopie de photoémission. Cette méthode permettant de mesurer directement les espèces évaporées, nous a montré que, à partir de 900K, on évapore effectivement une partie de l'échantillon, et notamment du manganèse. Le

taux de dépôt de manganèse sur le silicium est très faible à 900K (1-2 mono-couches par heure), augmente avec la température (jusqu'à quelques monocouches à 1000K).

Pour des températures plus élevées (de l'ordre de 1000K), on trouve trace de l'évaporation de l'aluminium, alors qu'aucune trace de palladium n'a été observée sur le wafer de silicium. Ces observations s'expliquent simplement en considérant les pressions de vapeur saturante des trois éléments [16], étant donné que, à 1000K, la pression de vapeur du manganèse est de mille fois plus grande que celle de l'aluminium et cinq ordres de grandeur plus importante que celle du palladium ( $P_{Mn}^{1000K}/P_{Al}^{1000K} \cong 1000$ ;  $P_{Mn}^{1000K}/P_{Pd}^{1000K} \cong 2*10^5$ ).

A partir de ces mesures, on peut donc conclure que la sublimation du quasicristal ne se fait pas de manière stoechiométrique, ni qu'elle est influencée par la structure cristalline en clusters, mais que chaque élément s'évapore indépendamment des autres et proportionnellement à sa pression de vapeur. Aussi, dans la gamme de température 900K – 1000K, nous montrons l'apparition de l'évaporation. A plus basse température, elle est inexistante. Dans la gamme 900K – 1000K, elle reste un effet très faible qui ne pourra expliquer les changements de morphologie observés sur des dizaines de nanomètres.

### III.B – ANALYSE PAR RAYONS X DE LA MORPHOLOGIE DE LA SURFACE

#### III.B.1] INTRODUCTION

Après avoir caractérisé la surface de symétrie cinq du quasicristal par des techniques classiques, telles que le LEED (structure) et les spectroscopie Auger et XPS (chimie et propriétés électroniques), nous avons pu en aborder l'étude par diffraction de rayons X. On a vu que la faible profondeur de pénétration des électrons à basse énergie (quelques monocouches pour des électrons de 50 eV), fait du LEED une technique de diffraction très sensible à l'ordre en surface. Toutefois la cohérence transverse d'un faisceau d'électrons de cette énergie est de l'ordre de la centaine d'Angström [17], donc elle ne permet pas de sonder l'ordre structural à grande distance. Dans le cas des quasicristaux, il s'agit d'une limitation sévère.

Les rayons X, par contre, peuvent atteindre des longueurs de cohérence transverse bien plus importantes : la lumière synchrotron de l'ESRF, par exemple, présente une cohérence transverse

de plusieurs microns, donc au moins deux ordres de grandeur plus grande que le faisceau d'électrons du LEED.

De plus la diffraction des rayons X présente un avantage considérable par rapport à la diffraction des électrons : la faible interaction des rayons X avec la matière permet de négliger, au moment de l'analyse, tous les effets de diffraction multiple. Cela simplifie sensiblement le travail de modélisation, car la diffraction peut être traitée, sans trop de difficultés, en approximation cinématique.

Par contre, comme nous l'avons déjà souligné, la diffraction de rayons X n'est pas une technique intrinsèquement sensible à la surface. En fait la profondeur de pénétration dans la matière des rayons X d'énergie de 10 keV (leur longueur d'onde d'environ 1 Å s'adapte bien aux études de diffraction) est de plusieurs microns. La contribution de la surface à l'intensité du signal de diffraction est alors très petite par rapport à la contribution donnée par le volume (il y a environ huit ordres de grandeur). Il est donc nécessaire d'utiliser un flux de rayons X élevé pour mettre en évidence le signal provenant de la surface. Cela impose l'utilisation de sources de haute brillance, pour ce type d'expérience telles que les synchrotrons.

Les mesures de diffraction présentées dans la suite de ce chapitre ont été réalisées sur la ligne de lumière ID-32 de l'ESRF. Cette ligne de lumière permet des mesures depuis 2.5 keV jusqu'à 40 keV. Elle est équipée pour faire des expériences de diffraction de surface, de génération d'ondes stationnaires et d'EXAFS de surface.

### III.B.2] PREPARATION DE LA SURFACE

Avant le début de l'expérience de diffraction, la surface de l'échantillon a été préparée, *in situ*. Le protocole de préparation est celui décrit dans la section A de ce chapitre : l'échantillon issu du polissage optique, avec une désorientation de la surface inférieure au dixième de degré par rapport à un axe cristallographique de symétrie cinq (nous l'avons mesuré sur le diffractomètre lors de l'alignement de l'échantillon), est nettoyé et introduit dans l'enceinte ultravide. Ensuite la surface est nettoyée par bombardement ionique et recuite dans un vide de base de  $10^{-10}$  torr.

On rappelle que cette procédure permet d'obtenir d'excellents clichés de diffraction d'électrons lents.

Durant la préparation de la surface, nous en avons suivi l'évolution par diffraction d'électrons. En fait la chambre est équipée d'un MEED (**M**edium **E**nergy **E**lectron **D**iffraction), qui permet

d'observer la diffraction des électrons de 6 keV, incidents sur la surface sous un angle d'environ vingt degrés.

On note que ni l'énergie des électrons, ni l'angle d'incidence, ne font du MEED une technique purement de surface. Toutefois l'épaisseur sondée par cette méthode reste limitée à quelques nanomètres.

Nous avons ainsi observé que l'échantillon ne diffracte pas immédiatement après polissage, ni après bombardement ionique. Par contre, après plusieurs cycles de bombardement et recuit, on obtient une image de diffraction de bonne qualité et de symétrie cinq. Ce résultat est tout à fait compatible avec les observations de LEED et de spectroscopie.

Cette préparation a été répétée plusieurs fois avant le début de l'expérience de diffraction de rayons X, dans le but d'améliorer la qualité structurale de la surface, et notamment son ordre à grande distance.

Dans cette phase de l'expérience, les recuits n'ont jamais dépassé les 900 K.

### III.B.3] UNE SURFACE RUGUEUSE

#### III.B.3.a) Réfectivité

Sur une surface ainsi préparée nous avons mesuré, tout d'abord, la courbe de réflectivité [18]. L'allure de cette courbe est déterminée essentiellement par l'indice de réfraction  $n$  du vide et celui de l'échantillon  $n'$ . Pour les rayons X, l'indice de réfraction est directement lié à la densité électronique [19] moyenne de la surface par la relation

$$(III-1) \quad n' = 1 - \frac{r_0 \lambda^2}{2\pi V} \sum_j [z_j + f_j'] = 1 - \delta$$

où la somme porte sur tous les atomes de la maille (de volume  $V$ ), le terme  $[z_j + f_j']$  représente la partie réelle du facteur de forme,  $\lambda$  est la longueur d'onde du faisceau incident et  $r_0$  le rayon classique de l'électron ( $2.818 \cdot 10^{-5}$  Å). Pour les rayons X,  $\delta$  est de l'ordre de  $10^{-5}$ , ce qui représente l'écart relatif entre la vitesse de la lumière dans le vide et dans le solide à ces énergies.

Les relations de Fresnel [20] relient le vecteur d'onde dans le solide ( $\vec{k}'$ ) au vecteur d'onde dans le vide ( $\vec{k}$ ), comme le montre la Figure III-9b [21]. Ces relations imposent :

- ✓ la conservation de la composante parallèle du vecteur d'onde au passage de la surface, donc une relation entre l'angle d'incidence  $\alpha$  et l'angle du faisceau réfracté  $\theta$ :

$$(III-2) \quad \cos \alpha = n' \cos \theta$$

- ✓ la relation entre l'intensité du faisceau réfléchi et le faisceau incident :

$$(III-3) \quad \frac{I_{out}}{I_{in}} = \left| \frac{\alpha - \theta}{\alpha + \theta} \right|^2$$

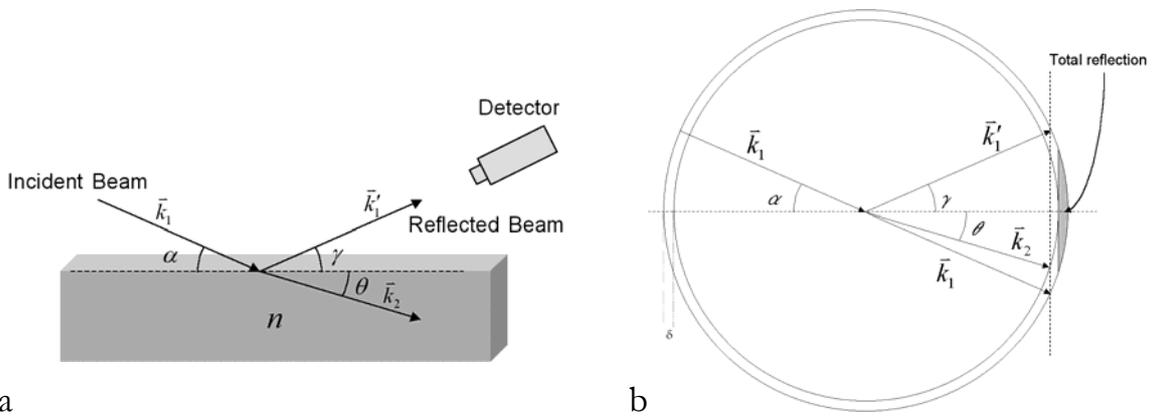


Figure III-9: a) Géométrie de la mesure de réflectivité. Le faisceau de rayons X atteint la surface sous un angle d'incidence  $\alpha$ , et la détection se fait en position  $2\alpha$ . Pour des angles plus petits que l'angle critique  $\alpha_c$  (figure b) il n'existe pas de solution réelle pour le vecteur d'onde dans le matériau et on observe la réflexion totale des rayons X à la surface. C'est évidemment le même raisonnement que celui utilisé pour la lumière visible. Seuls changent les valeurs de  $n$ ,  $n'$  et  $\alpha_c$ .

On remarque que pour  $n' < 1$  (pour les rayons X,  $n' = 1 - \delta$ ), on a réflexion totale à petit angle :

$$(III-4) \quad \alpha < \alpha_c = \sqrt{2\delta}.$$

A une longueur d'onde de 1.2425 Å (utilisée dans nos expériences de diffraction), l'angle critique pour le quasicristal AlPdMn est de 0.24 degrés.

La Figure III-10 montre l'allure de la courbe de réflectivité sur le quasicristal après notre première étape de préparation. L'intensité du faisceau réfléchi (en échelle logarithmique) est tracée en fonction de l'angle d'incidence. Cette intensité a été normalisée à l'unité sur le plateau, dans la

zone de réflexion totale. L'angle  $\gamma$  entre le détecteur et la surface (voir schéma en Figure III-9a) est fixé  $\gamma=\alpha$ .

Cette courbe de réflectivité montre une anomalie à 1.35 fois l'angle critique. Cette augmentation du signal, par rapport à la courbe idéale de réflectivité, est habituellement attribuée à la présence d'une couche moins dense à la surface (voir schéma en Figure III-11) [22]. De fait, la partie du faisceau réfléchi par la surface interfère avec la partie qui est réfléchi par le substrat (plus dense).

Il s'agit d'une couche d'environ 10% moins dense que le quasicristal, dont l'épaisseur est de 50 Angström. Pour avoir un meilleur accord entre la courbe simulée et les points expérimentaux, on a introduit une rugosité de la surface et de l'interface (dans le modèle de Croce-Névoit [23]) d'environ 10 Angström *rms*.

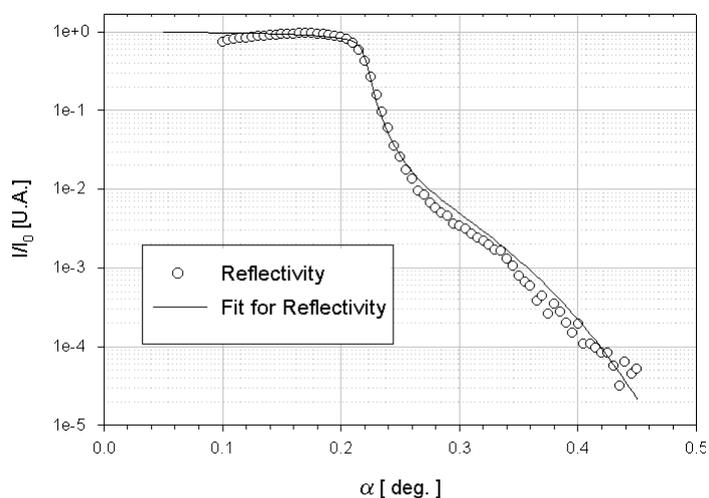


Figure III-10 : Mesure de réflectivité sur la surface du quasicristal après bombardement et chauffage à  $T < 900\text{K}$ . La ligne continue simule la réflectivité pour une surface de quasicristal, couverte d'une couche moins dense d'environ 5 nm d'épaisseur (voir Figure III-11).

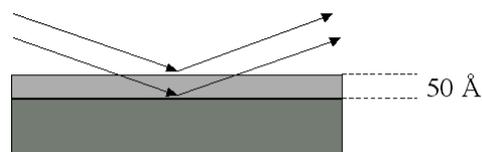


Figure III-11 : Le signal de réflectivité présente une anomalie après l'angle critique. Cette anomalie s'explique avec l'interférence du faisceau réfléchi par la surface et celui réfléchi par une interface.

Les mesures de spectroscopie (XPS et Auger) excluent la présence d'une couche en surface, dont la composition diffère autant de la composition du quasicristal. Cette baisse de densité électronique à proximité de la surface doit alors s'expliquer différemment, d'autant plus qu'elle est stable.

Les mesures de microscopie en champ proche (STM et AFM) présentées dans le chapitre IV, nous aident à apporter une interprétation de ce comportement.

Les images de microscopie ont montré une surface très rugueuse à l'échelle comprise entre 5 Å et quelques nanomètres (Figures 8, 10 et 11 du chapitre IV). Une zone aussi rugueuse peut

apparaître comme une région moins dense à une mesure de réflectivité. En fait la réflectivité est liée, comme le montre l'équation (III-1), à la densité moyenne de la surface.

Dans ce cadre, les mesures de diffraction et de microscopie en champ proche présentent un bon accord, aussi bien au niveau qualitatif que quantitatif en ce qui concerne la valeur de la rugosité et l'épaisseur mise en jeu.

### III.B.3.b) Tiges de diffraction

Nous avons vu dans le paragraphe I.B.2.b, qu'en diffraction l'information, relative à la structure cristalline de la surface est contenue dans les tiges de diffraction, loin des positions de Bragg.

Pour mettre en évidence le signal de surface du quasicristal, on peut envisager d'utiliser la même technique. En principe, aucun signal ne devrait être détecté à cette position en l'absence de la surface.

Pour les quasicristaux le problème se complique : leur espace réciproque est dense, donc des pics de diffraction de volume existent en tout point  $hkl$ , pour des indices non entiers. La difficulté est donc de distinguer le signal de la surface dans la multitude de petits pics de volume, loin en  $Q_{\text{perp}}$ . En pratique le lieu des interférences destructives pour un cristal, où l'on observe le signal de surface, n'est pas clairement défini pour les quasicristaux.

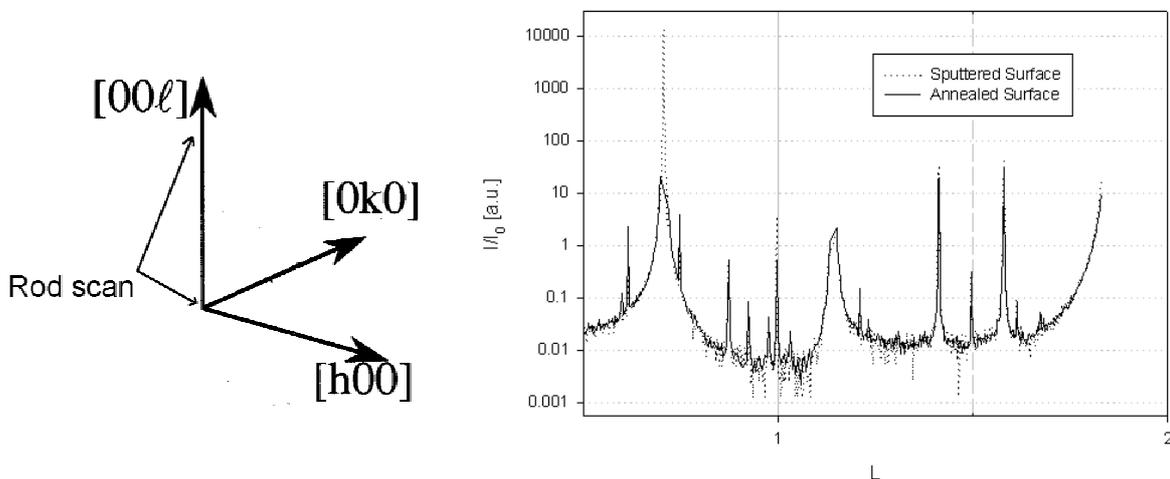


Figure III-12 : Tige de diffraction  $00L$ . Aucune différence a été observée entre une surface bombardée et recuite à  $T < 900$  K et une surface bombardée seulement.

Dans le but de découpler les deux effets, nous avons mesuré deux fois la même tige de diffraction. La première fois sur une surface bombardée et recuite (surface qui diffracte en MEED), et immédiatement après sur une surface seulement bombardée (qui ne diffracte pas les

électrons). Le bombardement ionique, destructif pour la structure de la surface, aurait dû éliminer la contribution de la surface, et donc diminuer le signal de diffraction entre les pics de Bragg. Cette stratégie est aussi utilisée par *J. Alvarez et al.* [24] pour des mesures analogues. Nous y reviendrons, mais notons l'accord entre les deux mesures sur la présence d'un signal de surface, la longueur de cohérence de la surface et la température de recuit nécessaire pour faire sortir ce signal.

La Figure III-12 montre la tige  $00L$ , mesurée sur la surface après bombardement (ligne pointillée) et après le recuit à 800 K (ligne continue). Pratiquement aucune différence n'est observable entre les deux courbes.

On conclut qu'une surface ainsi préparée n'est pas suffisamment plate à grande distance [25], pour diffuser les rayons X, alors que la diffraction d'électrons lents et la spectroscopie XPS avaient mis en évidence une composition chimique et une structure quasicristallines. Ce résultat est compatible avec l'interprétation de la courbe de réflectivité.

### III.B.3.c) Des facettes à la surface

On vient ici de discuter le fait qu'aucun signal de la surface n'a été observé le long des tiges de diffraction. Pour continuer à caractériser cette surface, on a ensuite exploré l'espace réciproque à proximité de la tige  $00L$ , suivant une direction perpendiculaire à la tige et parallèle au plan  $hk0$  (voir schéma en Figure III-13.a). Dans la pratique ce balayage peut se faire par une petite rotation de l'échantillon suivant l'angle  $\alpha$  (voir la Figure III-9a), à détecteur fixe.

Pour chaque point de la tige  $00L$ , on effectue un balayage transverse. Ces mesures ont mis en évidence l'existence de deux pics de part et d'autre de la tige, lorsque l'on est hors position de Bragg (Figure III-13.b). On note que ces deux pics ont la même intensité et que leur distance  $\Delta b$  augmente lorsqu'on s'éloigne de la position de Bragg. Dans la Figure III-13.c nous avons tracé la position, dans l'espace réciproque, de ces pics, ce qui montre qu'ils sont alignés suivant deux droites se croisant en correspondance de la position de Bragg.

En physique des surfaces, ces signaux, sont aisément interprétés en diffraction d'électrons et des rayons X. L'espace réciproque d'une surface facettée, comme celle montrée dans le schéma de la Figure III-14 par exemple, est décrit par le produit de convolution du réseau réciproque du cristal et de deux *tiges*, une pour chaque facette.

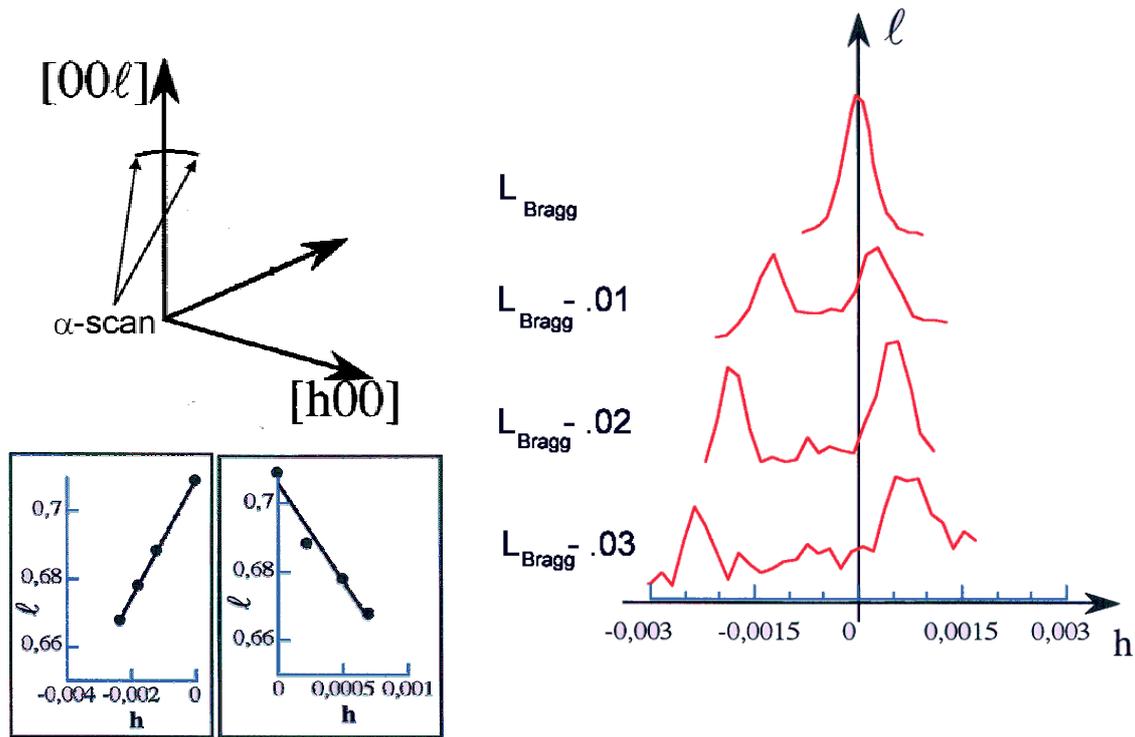


Figure III-13 : Le scan parallèle au plan  $hk$ , au travers de la tige  $00L$ , met en évidence un double pic, hors position de Bragg. Ces deux pics, s'éloignant proportionnellement avec la distance du pic de volume, peuvent être mis en relation avec une surface facettée.

L'analyse de ce signal permet de caractériser la géométrie des facettes :

- ✓ L'angle  $\zeta$  entre les *tiges* est lié à l'angle  $\xi$  entre les facettes par la relation  $\xi = \pi/2 - \zeta$ .
- ✓ La direction, dans le plan  $hk$ , de ces traînées diffuses permet de remonter à l'orientation de ces facettes.

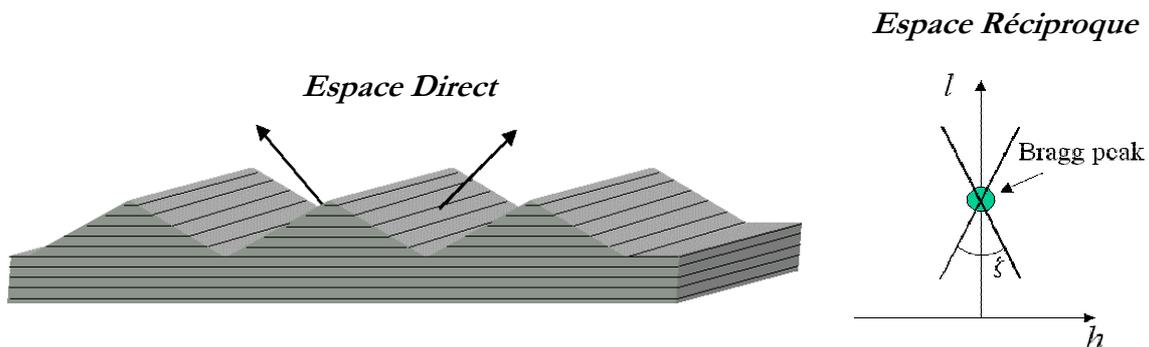


Figure III-14 : Une surface facettée. Le réseau réciproque est caractérisé par une *tige de diffraction* normale à chacune des facettes, se croisant dans la position de Bragg (déterminée par le réseau de Bravais).

Dans notre cas, l'angle  $\zeta$  entre les tiges est de 4.3 degrés. L'analyse de cette intensité diffuse, en fonction de l'orientation de l'échantillon (on le fait tourner par rapport à la normale à sa surface :  *$\omega$ -scan*) révèle un signal isotrope. Ceci est surprenant : tout se passe comme si on avait affaire à des cônes sur la surface, et pas à des pyramides, dont les faces ont un petit nombre d'orientations.

#### III.B.4] VERS UNE SURFACE PLATE

Puisque la surface du quasicristal ne montre aucun signal de diffraction (III.B.2.b), après préparation dans les conditions décrites ci dessus, l'échantillon a été chauffé à plus haute température, dans le but d'en améliorer l'ordre structural. A partir d'une température de 900 Kelvin, nous avons assisté à une transformation irréversible vers une surface plate et ordonnée à grande distance.

La signature de cette transition s'observe sur le signal de réflectivité ainsi que sur les tiges de diffraction.

On rappelle que les clichés de diffraction d'électrons lents et la photoémission indiquent que la surface reste quasicristalline après des recuits à cette température.

##### III.B.4.a) Réflectivité

Après le recuit à 900 K, on observe une évolution, irréversible, de la courbe de réflectivité.

Cette courbe est tracée dans la Figure III-15, où les points expérimentaux (cercles) sont comparés à une courbe de réflectivité simulée (ligne continue). Pour simuler cette courbe de réflectivité, nous avons fixé d'abord l'indice de réfraction de la surface ( $n' = 1 - \delta - i\beta$ ) à partir de la composition et de la densité du quasicristal AlPdMn. Ce n'est donc pas un paramètre de l'ajustement.

Cette réflectivité indique essentiellement que le quasicristal se termine par une surface plate, dont la densité électronique moyenne est celle prévue pour le quasicristal massif.

Pour améliorer l'accord entre la courbe simulée et les données expérimentales nous avons introduit dans le modèle une rugosité de surface d'environ 6 Angström *rms*.

L'anomalie discutée dans le paragraphe III.B.3.a (Figure III-10) disparaît complètement après recuit à haute température. Cela indique qu'à cette température se produit une transformation radicale de la surface, et que le recuit élimine complètement, et de façon définitive et irréversible, la couche moins dense à proximité de la surface.

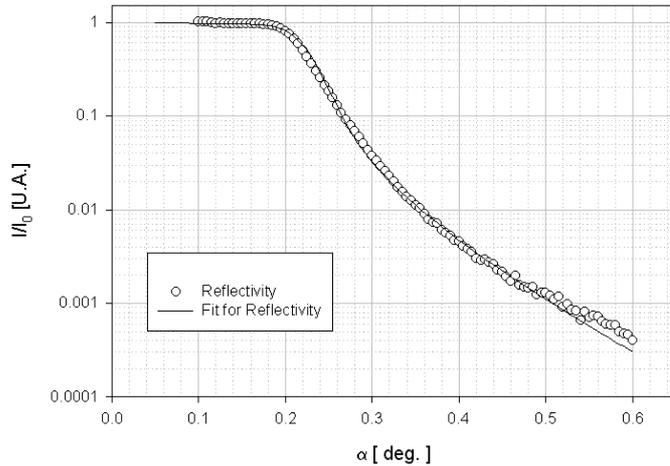


Figure III-15 : Réflectivité d'une surface de quasicristal, après recuit à haute température ( $T > 900\text{K}$ ). L'allure de la courbe de réflectivité est en bon accord avec la composition nominale et avec la densité du quasicristal.

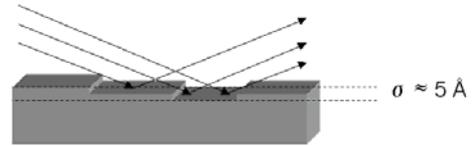


Figure III-16 : Le meilleur accord entre les données de réflectivité et la courbe simulée se trouvent pour une rugosité de la surface d'environ 6 Angström.

Ce résultat, concernant l'aspect morphologique de la surface, est en bon accord avec les mesures de microscopie à force atomique (paragraphe IV.D.3) obtenues sur un échantillon aussi préparé par recuit à haute température. Les images de microscopie montrent, en fait, une surface organisée en marches d'environ un nanomètre de hauteur et des terrasses plates sur quelques centaines d'Angström.

La faible rugosité de 6 Angström est cohérente avec les hauteurs de marches (4.08 et 6.60 Angström) prévues par le modèle du quasicristal AlPdMn (paragraphe I.C.1), et observées en microscopie à effet tunnel par T. Schaub [8][26][Chapitre IV.D.3]

On signale ici que, lors de l'analyse de cette courbe de réflectivité, nous avons dû introduire artificiellement une divergence, de 0.1 degrés, du faisceau de rayons X. Cette divergence serait environ cinq fois trop grande, comparée à la divergence imposée par les fentes positionnées devant le détecteur (deux centièmes de degré). Cette différence ne trouve pas d'explication à présent.

#### III.B.4.b) Tiges de diffraction

Une forte évolution de la surface s'observe aussi sur le signal de diffraction le long des tiges, après le recuit à haute température. La démarche expérimentale est la même que celle décrite dans le paragraphe III.B.3.b : la tige de diffraction  $00L$  est enregistrée deux fois, après bombardement et après recuit.

Le recuit à une température plus grande que 900K produit une réorganisation de la surface à grande échelle, observable en diffraction de rayons X. En fait, le long des tiges de diffraction, on observe que le signal hors position de Bragg diminue sensiblement après bombardement (Figure III-18).

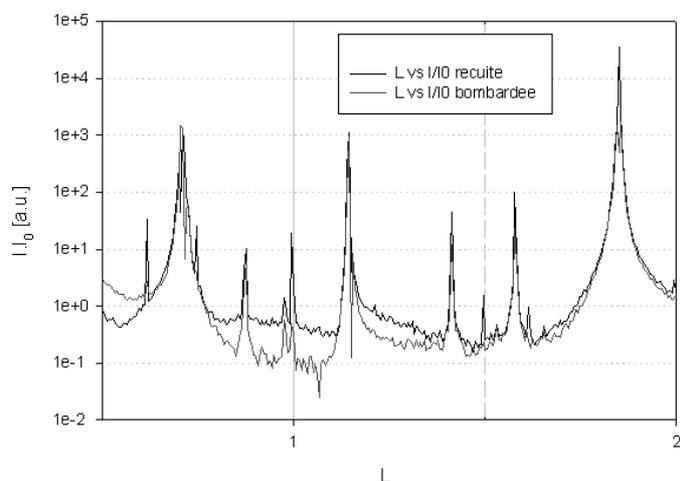


Figure III-18: Evidence d'un signal provenant de la surface le long de la tige de diffraction. La courbe en noir (après recuit à  $T > 900$  K) montre une augmentation du signal hors pic de Bragg. Ce signal provient de la diffraction de surface. La courbe grise représente la même tige mesurée après bombardement ionique.

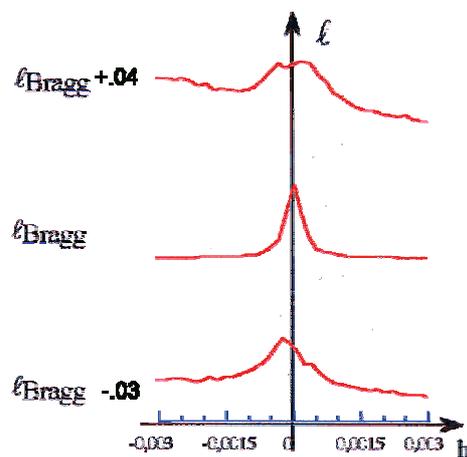


Figure III-17 : Balayages au travers de la tige  $00L$ , parallèlement au plan de diffraction  $hk$ . Par rapport aux mesures montrées dans le paragraphe III.B.3.c) on note la disparition complète et irréversible du double pic, dû aux nombreuses facettes.

Dans la Figure III-18 la ligne grise représente le signal provenant d'une surface seulement bombardée, tandis que la ligne noire se réfère à une surface recuite à  $T > 900$  K.

Cela indique que ce type de recuit permet à la surface de s'organiser et de se structurer à grande distance, pour produire une surface plate à grande échelle.

Cette mesure est complétée par des balayages perpendiculairement à la tige de diffraction, pour chaque point de la tige  $00L$ . La Figure III-17 montre l'intensité diffractée en fonction de la composante parallèle à la surface, du vecteur de diffusion. Tout le long de la tige nous observons un seul pic de surface, centré par rapport à la tige même. Ce résultat est à comparer aux mesures montrées dans la Figure III-13 : les deux pics qui existent après bombardement et recuit à  $T < 900$  K, disparaissent complètement après un recuit à température plus élevée. Il s'agit d'une autre preuve de l'évolution à 900 Kelvin vers une surface plate. Il faut signaler que l'intensité intégrée

de ce pic de surface (pour la position  $L=L_{Bragg}-0.3$ , par exemple) est d'environ dix fois plus grande que celle de chacun des deux pics montrés en Figure III-13.

Après ces mesures la surface a été à nouveau bombardée. Pendant le bombardement on a enregistré à plusieurs reprises le signal de diffraction, loin d'un pic de Bragg, de manière à suivre l'évolution de la surface sous l'effet de l'abrasion ionique.

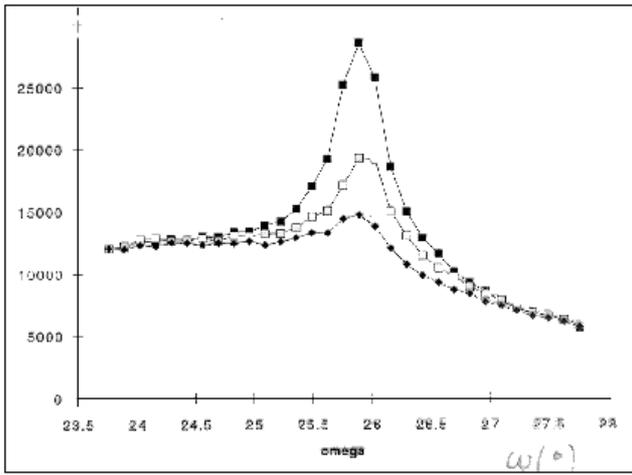


Figure III-19 : Disparition progressive du signal de surface durant le bombardement ionique.

Le bombardement a pour effet essentiel de détruire l'ordre cristallin de la surface et d'accroître la rugosité et, par conséquent, il engendre une diminution du signal de diffraction provenant de la surface. La Figure III-19 montre la disparition progressive de ce pic de surface en fonction du temps de bombardement.

Les balayages suivent une direction parallèle au plan de diffraction  $hk0$  ( $\omega$ -scan). La largeur à mi hauteur de la courbe est alors reliée à la longueur de cohérence transverse de la surface, par la relation

$$(III-5) \quad L = \frac{2\pi}{\Delta q_{\parallel}}$$

La largeur mesurée étant  $0.02 \text{ \AA}^{-1}$ , on en déduit une longueur de cohérence de la surface qui s'étend à environ  $300 \text{ \AA}$ . Cette valeur est tout à fait compatible à celle mesurée par Capitan *et al.* après une préparation de surface très proche et par le groupe de P. Thiel à Ames [27] mesurée par SPA-LEED (Dans ce cas, cette largeur est de l'ordre de  $1000 \text{ Angström}$ ).

### III.B.5] CONCLUSION

Les mesures de diffraction de surface ont mis en évidence une évolution de la morphologie du quasicristal en fonction de la température du recuit :

- ✓ **T < 900 Kelvin** : la surface est rugueuse sur une épaisseur de 50-60 Angström. Cette zone rugueuse à 'grande' échelle se manifeste, aux rayons X (réflectivité), comme une région en moyenne moins dense à proximité de la surface. Par ailleurs, l'absence de signal de diffraction provenant de la surface est compatible avec cette rugosité.
- ✓ **T > 900 Kelvin** : la surface se transforme de manière irréversible. En diffraction, elle apparaît plate et bien réorganisée, avec des domaines de cohérence d'environ 300 Angström.

Ces résultats apportent de nouveaux détails, que l'analyse par LEED et par photoémission n'avaient pas pu mettre en évidence. Seules des mesures sensibles à la cohérence transverse de la surface ont permis d'y accéder (Diffraction de surface [24], LEED à haute résolution [27]).

Pour la compréhension des propriétés de la surface, cette transformation à 900 K (environ 600°C) est un résultat essentiel. Nous verrons l'importance de cette conclusion lors de l'analyse de la morphologie de la surface dans l'espace direct (par microscopie à effet tunnel et à force atomique).

Il reste que si nous avons clairement observé une transformation complète et irréversible de la surface, nos expériences et leur analyse ne donnent pas d'information sur la nature de la transformation, ni sur l'épaisseur concernée, ni sur la différence de structure atomique entre les deux surfaces. Ce travail reste à faire.

## III.C – PROBLEMES D'INSTABILITE DES ECHANTILLONS

### III.C.1] APPARITION DE PHASES PRECIPITEES

Les études que nous avons conduites sur le quasicristal AlPdMn ont impliqué un grand nombre de cycles de préparation de la surface. Cela est dû essentiellement aux raisons suivantes :

- ✓ Plusieurs cycles de bombardement et recuit s'imposent si l'on veut obtenir des surfaces propres et de bonne qualité structurale sur des échantillons issus directement du polissage.
- ✓ La contamination résiduelle dans l'enceinte ultravide ne permet pas de garder la surface propre plus d'une journée.

- ✓ Nous avons voulu explorer les différents régimes de température pendant les recuits. Cela comporte un nouveau cycle de préparation à chaque fois.

A la suite de ce type de préparation de la surface, nous avons parfois remarqué des problèmes de stabilité de nos échantillons. Il s'agit notamment d'une instabilité chimique et structurale, liée à l'apparition de précipités à proximité de la surface. Ces précipités ont été observés sur différents échantillons et à différents stades d'évolution, à partir de leur nucléation jusqu'à des tailles macroscopiques. Dans le pire des cas, on a assisté à la disparition complète de la phase quasicristalline sur plusieurs microns à proximité de la surface. Sur cet échantillon qui a finalement entièrement précipité, nous avons observé, dès le premier recuit à basse température, la coexistence d'une structure en marches et terrasses et de petits objets de taille nanométrique (1 à 10 nanomètres), comme le montrent les figures Figure III-20 et Figure III-21.

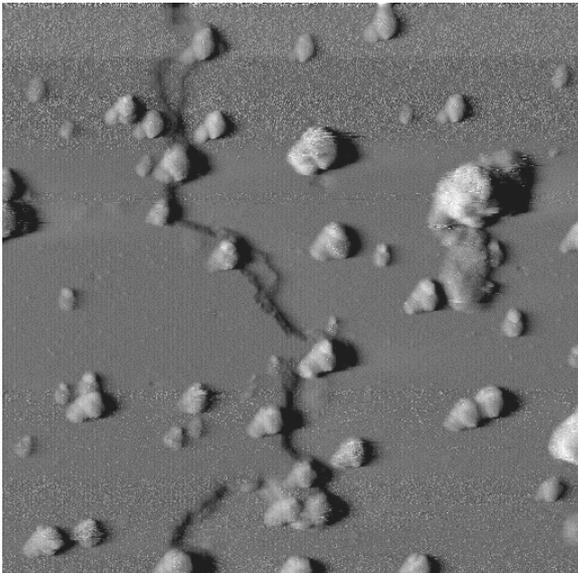


Figure III-20 : Premières étapes de précipitation à la surface du quasicristal, observées par STM. Image 1250×1250 Angström

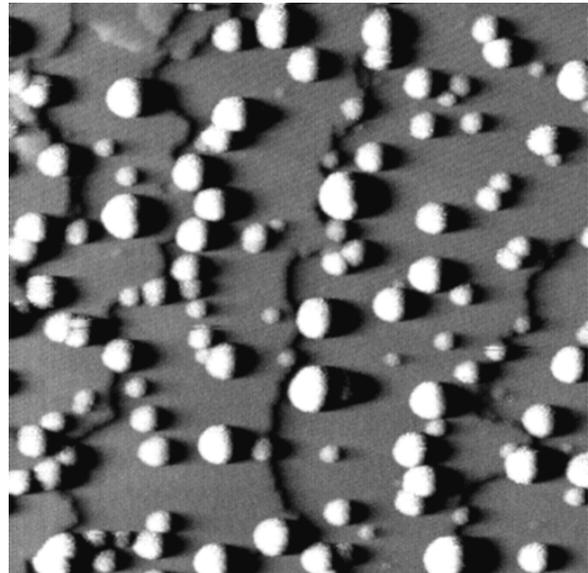


Figure III-21 : Avec les cycles de bombardements et recuits le nombre et la taille de précipites à la surface augmente progressivement. Image 1250×1250 Angström.

La structure en marches et terrasses peut trouver son origine dans la phase cristalline qui se met en épitaxie sur le quasicristal dans ce régime de température. En ce qui concerne les structures nanométriques, elles ont été interprétées, dans un premier temps, comme une contamination résiduelle. Toutefois au lieu de disparaître avec les cycles de bombardement et recuit, elles ont augmenté en nombre et en taille. La Figure III-21 montre la même surface après deux cycles de

nettoyage supplémentaires. Après une dizaine de traitements, la surface a été complètement envahie par cette phase parasite: la disparition presque complète de la phase quasicristalline a été prouvée par l'impossibilité de retrouver, sur cet échantillon, un cliché de diffraction d'électrons lents.

Les mesures de microanalyse chimique par fluorescence ont confirmé cette observation. Elles ont mis en évidence une surface fortement appauvrie en palladium, avec une composition ( $\text{Al}_{73}\text{Pd}_8\text{Mn}_{19}$ ) qui s'éloigne sensiblement de celle mesurée sur un échantillon quasicristallin étalon ( $\text{Al}_{65}\text{Pd}_{25}\text{Mn}_{10}$ ). La différence entre les deux compositions confirme l'hypothèse d'une précipitation qui se forme sur cet échantillon à la suite des traitements de préparation par abrasion ionique et recuit en ultravide.

Les images STM à haute résolution montrent que ces précipités ont une structure cristalline à petite échelle. Bien sûr, ces observations conduisent à la conclusion que certains échantillons, apparemment de bonne qualité, se décomposent à partir de la surface. C'est une constatation très désagréable pour nos objectifs de recherche. Un avantage malgré tout : ces surfaces cristallines permettent, dans des conditions plus courantes, de tester la stabilité et la résolution de nos mesures de microscopie à effet tunnel en ultravide.

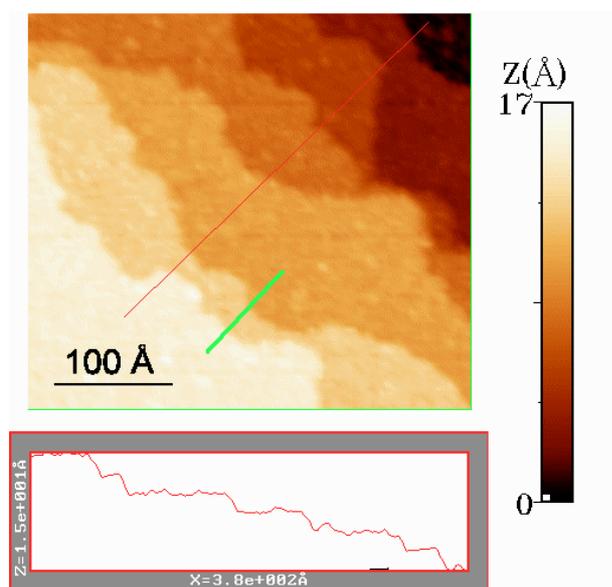


Figure III-22:  $400\text{\AA}\times 400\text{\AA}$ . Précipité à la surface du quasicristal, observé par STM.

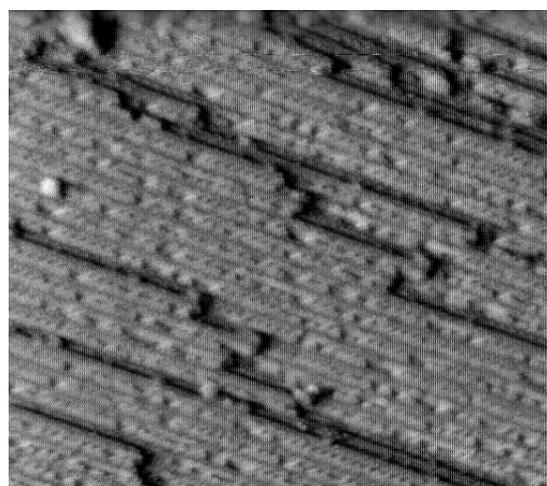


Figure III-23: Structure interne d'une phase précipitée. Image de  $600\times 600$  Angström<sup>2</sup>.

La Figure III-22, qui représente une portion de la surface de  $40\text{nm}\times 40\text{nm}$ , montre une structure en marches et terrasses. Nous pouvons compter, sur un dénivelé total de  $17\text{\AA}$ , six marches,

toutes descendantes et de la même hauteur ( $2.8 \pm 0.3$  Å). Sur une autre zone du même échantillon, on a trouvé une structure encore différente, fortement anisotrope, et avec une périodicité à l'échelle du nanomètre. Sur cette image (Figure III-23), on reconnaît encore une fois une morphologie en marches et terrasses, avec des marches longues et rectilignes dans une direction, et très courtes et irrégulières suivant la direction orthogonale. Cette anisotropie dévoilant une symétrie d'ordre deux, la composition chimique observée en SEM, et une périodicité caractéristique de  $13 \pm 2$  Å, indiquent la présence à la surface d'un alliage du type  $Al_3Mn$ , qui est un approximant du quasicristal  $AlPdMn$ , dont le paramètre de maille est de 14.7 Å [28].

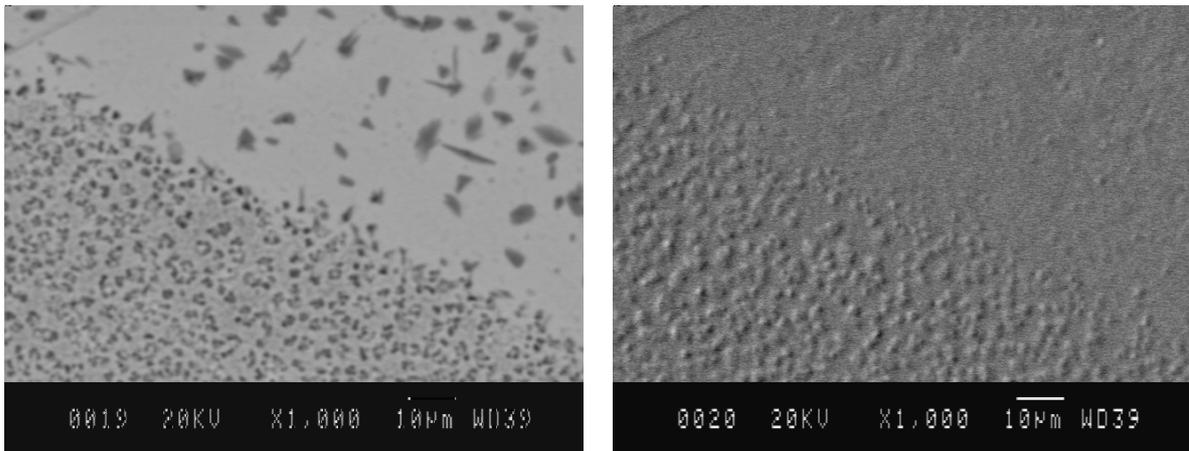
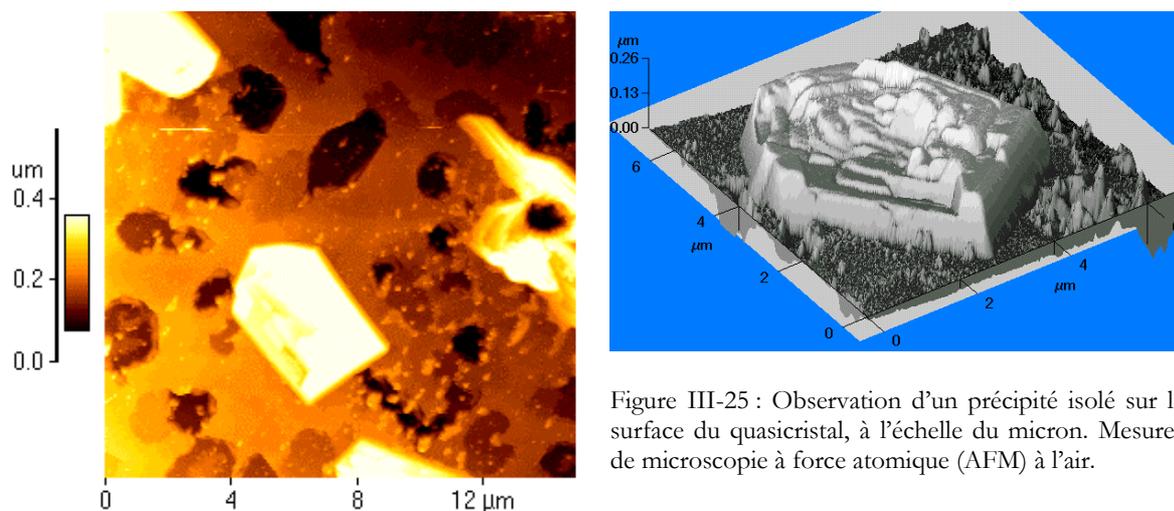


Figure III-24 : Observation de phases précipitées par microscopie électronique à balayage. Dans l'image de gauche, obtenue par analyse des photons de fluorescence, on reconnaît les précipités (plus sombres) dans la partie bombardée et recuite de l'échantillon (en haut à droite). L'image de droite, en contraste topographique, montre que les zones sombres en bas de l'image (partie non bombardée de l'échantillon) ne sont pas dues à une précipitation, mais à des variations de hauteur de la surface.

Cette précipitation a été vue à plus grande échelle par des mesures de microscopie électronique à balayage et de microscopie à force atomique. Dans la Figure III-24a, l'analyse du signal de fluorescence (excitée par des électrons de 20 keV) met en évidence, dans la partie droite de l'image, des inclusions de précipités (sombres) en forme de lames dans une surface quasicristalline. Ces précipités ne doivent pas être confondus avec les taches noires qui sont sur l'autre moitié de la surface imagée, dont l'origine est plutôt morphologique. L'origine différente de ce contraste est mise en évidence par une image de la même surface en mode 'topographique' (Figure III-24b). Dans cette figure, le contraste d'origine chimique disparaît, tandis que le contraste morphologique persiste.

Les Figure III-25a et Figure III-25b montrent un de ces précipités, observé à plus haute résolution en microscopie à force atomique (AFM).



### III.C.2] PROBLEMES DE L'EVOLUTION DU PIC DE BRAGG PENDANT LE RECUIT

Un deuxième phénomène a été observé pendant la préparation d'un échantillon AlPdMn en provenance de Ames. Lors d'une expérience d'ondes stationnaires sur la ligne de lumière ID-32 de l'ESRF, l'échantillon a été bombardé et recuit de nombreuses fois, avec des températures de recuit de 500K à 850K. L'expérience de génération d'ondes stationnaire impose de balayer un pic de diffraction en incidence et émergence normales : puisque l'angle est fixé on modifie la longueur d'onde du faisceau de rayons X à l'aide d'un monochromateur utilisant la réflexion (111) du silicium, dont la résolution  $\Delta E/E$  est d'environ  $10^{-4}$  [29]. Au cours de l'expérience on a observé l'apparition d'un deuxième pic de diffraction très proche du pic du quasicristal, et la disparition progressive du premier, comme le montre la Figure III-26.

Il faut noter tout d'abord que le pic de diffraction évolue lors des traitements thermiques, et que les deux pics sont très proches entre eux. La distance en énergie entre les réflexions est de 1 eV, ce qui correspond à une différence d'environ un millième d'Angström sur la distance  $d=2\pi/k$ . Cette différence serait probablement passée inaperçue si on n'avait pas suivi l'évolution du pic de diffraction pendant toute l'expérience. L'origine de ce deuxième pic n'a toujours pas été comprise, et il n'est pas possible à présent de déterminer si cela est à mettre en relation avec une variation de composition chimique à proximité de la surface, ou plutôt à une évolution de la phase icosédrique de AlPdMn. Cet échantillon a présenté une précipitation de surface, limitée mais mesurable, durant ces traitements. Cette évolution est certainement liée à cette précipitation.

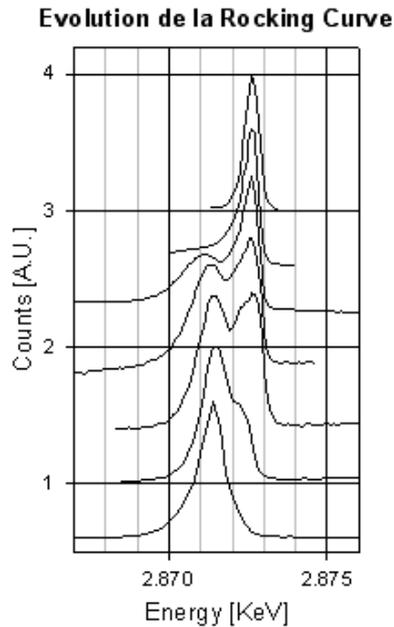


Figure III-26 : Evolution du pic de diffraction  $(4222\bar{2})$  avec le nombre de cycles de préparation de la surface. On note l'apparition d'un deuxième pic de diffraction et la disparition progressive du pic d'origine.

### III.C.3] LE BOMBARDEMENT IONIQUE ET SON INFLUENCE SUR LA STABILITE DE LA SURFACE

On vient ici de présenter deux problèmes que l'on a rencontrés lors de la préparation de la surface et qui étaient à priori inattendus. Il s'agit notamment de l'apparition d'un deuxième pic de diffraction, très proche du pic du quasicristal, et de la précipitation de phases métalliques à proximité de la surface. Il faut remarquer que les mesures de MEB et d'AFM montrent que la précipitation se produit essentiellement dans la zone de l'échantillon qui a été bombardée. Cela pose donc la question de savoir si l'action d'un bombardement ionique sélectif, qui appauvrit la surface en aluminium sur plusieurs nanomètres, peut engendrer ce type d'inconvénient, en permettant la nucléation de précipités en utilisant la couche recristallisée comme germe.

Jusque là on a, en effet, toujours fait l'hypothèse que la diffusion activée par le recuit serait suffisante pour rétablir la composition chimique de la surface, en la mettant en équilibre avec le volume. Ce raisonnement est peut-être trop simpliste. Cette technique est largement utilisée pour restaurer les surfaces bombardées de monocristaux comme l'argent, l'or, le nickel, etc.

Ici nous appliquons ce processus à un solide ternaire de très grande complexité. Ce très grand déplacement des compositions à la surface en plus pourrait être la source de surprises comme cette précipitation préférentielle. De plus, on se pose la question dans le cas idéal de la remise en équilibre de la surface bombardée avec le volume. Il faut pouvoir considérer le volume comme

infini et inchangé par la diffusion vers la surface. Nous ne pouvons considérer l'échantillon comme un réservoir infini que lorsque la longueur de diffusion des atomes  $\lambda_{\text{Diff}}$  est beaucoup plus grande que l'épaisseur  $\lambda_{\text{Surf}}$  attaquée par l'abrasion ionique. Nous pouvons estimer l'effet du bombardement sur la composition à proximité de la surface à l'aide d'un simple modèle qui tient compte de:

- ✓ L'épaisseur enlevée à chaque bombardement ( $\lambda_{\text{Sputt}} \approx 50-100 \text{ \AA}$  pour une heure de bombardement à 3 keV, avec un flux de  $3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ )
- ✓ L'épaisseur affectée par le bombardement ionique ( $\lambda_{\text{Surf}} \approx 20 \text{ \AA}$  pour une pénétration des ions de  $\sim 50 \text{ \AA}$  à 3 keV)
- ✓ La longueur de diffusion  $\lambda_{\text{Diff}}$  peut être estimée d'après les mesures de diffusion du palladium dans le quasicristal de R. Bluhner *et al.* [5]. Ils trouvent un coefficient de diffusion  $D_0$  de  $1.4 \cdot 10^{10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  et une énergie d'activation  $E$  de 1.2 eV à une température inférieure à 720K. Au delà des 720K ils trouvent  $D_0 = 1.2 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  et  $E = 2.3 \text{ eV}$ . A partir de ces coefficients on peut trouver la longueur de diffusion moyenne liée à un recuit de dix minutes à différentes températures pour les atomes de palladium :

$$\lambda_{\text{Diff}} (670 \text{ K}) = 150 \text{ \AA}$$

$$\lambda_{\text{Diff}} (900 \text{ K}) = 1.5 \text{ \mu m}$$

On suppose enfin une composition du quasicristal  $C_0 = \text{Al}_{70}\text{Pd}_{20}\text{Mn}_{10}$  et la composition de la surface bombardée  $C_{\text{Surf}} = \text{Al}_{50}\text{Pd}_{40}\text{Mn}_{10}$ .

On peut alors calculer la composition chimique de la surface, sur une épaisseur  $\lambda_{\text{Diff}} + \lambda_{\text{Surf}}$ , après le premier bombardement

$$(III-6) \quad C_1 = (C_0 \lambda_{\text{Diff}} + C_{\text{Surf}} \lambda_{\text{Surf}}) / (\lambda_{\text{Diff}} + \lambda_{\text{Surf}})$$

et après  $N$  recuit

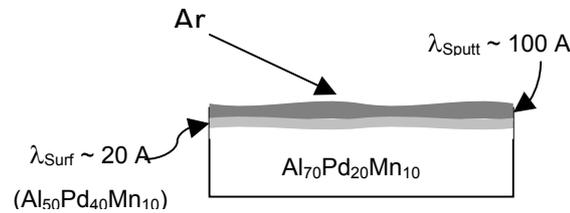
$$(III-7) \quad C_N = \alpha \frac{1 - \beta^N}{1 - \beta} + \beta^N C_0$$

avec

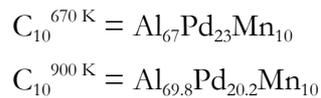
$$(III-8) \quad \alpha = \frac{C_0 \lambda_{Sputt} + C_{Surf} \lambda_{Surf}}{\lambda_{Diff} + \lambda_{Surf}}$$

$$\beta = \frac{\lambda_{Diff} - \lambda_{Sputt}}{\lambda_{Diff} + \lambda_{Surf}}$$

On remarque que si  $\lambda_{Diff} \gg \lambda_{Surf}$ , alors  $\alpha = 0$  et  $\beta = 1$  et par conséquent  $C_N = C_0$ . Autrement dit la concentration chimique à la surface ne change pas avec les bombardements et recuits. Cela est le raisonnement intuitif que l'on utilise toujours implicitement, mais qui ne correspond pas nécessairement à la réalité.



On peut, par contre, estimer la composition à proximité de la surface après dix cycles de bombardement et recuit pour deux températures différentes, avec les coefficients de diffusion mesurés pour ce quasicristal:



Cela souligne que l'effet de l'abrasion ionique peut ne pas être négligeable pour un grand nombre de cycles de bombardement et recuit à basse et moyenne température. Notamment pour un système aussi peu tolérant que le quasicristal, dont le diagramme de phase n'admet pas d'écart de plus de 1% de la composition nominale. Par contre à la suite de longs recuits à haute température, il semble possible de rétablir à la surface une composition très proche de la composition quasicristalline, si ces changements de composition ne conduisent pas à des déplacements dans le diagramme de phase, associés à des séparations de phase.

## III.D – BILAN DU DIAGRAMME DE PHASE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

Au cours de ce chapitre nous avons tracé un panorama de l'évolution de la surface du quasicristal, en fonction du type de préparation. Notamment on a souligné l'importance de la température du recuit suivant le bombardement ionique, qui détermine les caractéristiques chimiques, morphologiques et structurales de la surface. On a ainsi identifié quatre régimes de température, qui produisent quatre surfaces différentes.

Les résultats essentiels sont rassemblés dans le schéma en Figure III-27, et ils peuvent être résumés comme suit :

- ✓ Le bombardement ionique nettoie les surface, mais, à cause de sa violence et de sa sélectivité chimique, laisse une surface structurellement détruite et avec une composition chimique très loin de celle du quasicristal ( $Al_{50}Pd_{40}Mn_{10}$ ).
- ✓ Un recuit doux, entre 500K et 700K, stabilise une phase cristalline cubique en épitaxie sur le quasicristal : la diffusion atomique à cette température n'est pas suffisante pour remettre la surface en équilibre chimique avec le quasicristal.
- ✓ La diffusion démarre à partir de 700K. La composition chimique de la surface s'approche, dans les limites expérimentales, de celle nominale du quasicristal. En même temps, sa structure change radicalement, comme le prouve un cliché de diffraction d'électrons lents qui est représentatif d'une surface quasicristalline.
- ✓ La température de cette transition d'un état cristallin vers une surface quasicristalline est extrêmement bien définie. On a vérifié qu'un recuit prolongé, quelques dix degrés au dessous de cette température, n'a aucun effet, tandis que quelques minutes au delà de la température de transition suffisent à récupérer la composition du quasicristal.
- ✓ On met aussi l'accent sur la grande stabilité de la surface de symétrie cinq de ce quasicristal : des clichés de diffraction de symétrie pentagonale ont été observés sur des surfaces désorientés jusqu'à six degrés par rapport à l'axe cristallographique de symétrie cinq.
- ✓ Les expériences de diffraction de rayons X, et notamment les mesures de réflectivité, indiquent que cette surface reste très rugueuse avec une trace d'organisation proche d'un facettage. Il est nécessaire d'atteindre les 900K pour avoir une évolution complète et irréversible vers une surface plate et bien organisée.

✓ Au delà des 1000K, on observe des phénomènes d'évaporation, qui engendrent des variations chimiques et, par conséquent, des modifications de la structure.

Il faut noter la stabilité et la reproductibilité de ces résultats, qui ont été vérifiés sur de nombreux échantillons provenant de différents groupes. En lien avec les autres résultats de la littérature, ils permettent de dégager quelques résultats qui semblent spécifiques de la face de symétrie cinq du quasicristal AlPdMn.

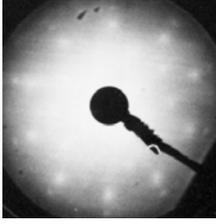
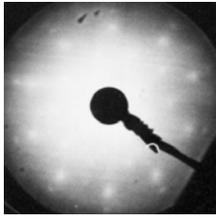
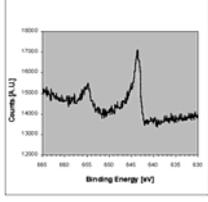
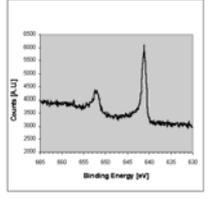
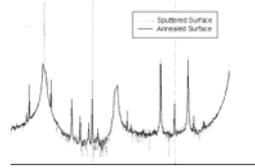
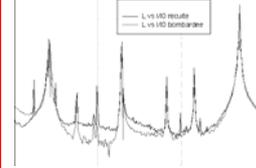
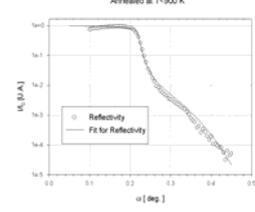
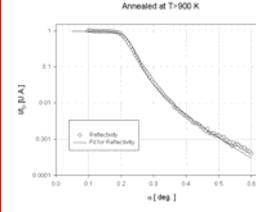
Température du recuit	500 K – 700 K	700 K – 900 K	900 K – 1000 K	> 1000 K
Composition (XPS)	$Al_{50}(PdMn)_{50}$	$Al_{70}Pd_{20}Mn_{10}$	$Al_{70}Pd_{20}Mn_{10}$	$Al_{50}Pd_{49}Mn_1$
LEED				
Pic $2p_{3/2}$ du Manganèse				
Tige 00L				
Réfectivité				

Figure III-27 : Résumé des résultats principaux sur la préparation de la surface de symétrie cinq du quasicristal AlPdMn

## III.E – BIBLIOGRAPHIE

- 
- [1] S. Hüfner  
« Photoelectron Spectroscopy »  
Springer-Verlag, second edition, 112 et suivant
- [2] Z. Shen, C. J. Jenks, J. Anderegg, D. W. Delaney, T. A. Lograsso, P. A. Thiel and A. I. Goldman  
« Structure and Stability of the Twofold Surface of Icosahedral Al-Pd-Mn by Low-Energy Electron Diffraction and X-Ray Photoemission Spectroscopy »  
Phys. Rev. Lett. 78,6 (1997), 1050-1053
- [3] B. Bollinger, M. Erbudak, D. D. Vvedensky, M. Zurkirch and A. R. Kortan  
« Surface Structural Transition on the Icosahedral Quasicrystal  $\text{Al}_{70}\text{Pd}_{20}\text{Mn}_{10}$  »  
Phys. Rev. Lett. 80, 24 (1998) 5396-5372
- [4] Z. Shen, M. J. Kramer, C. J. Jenks, A. I. Goldman, T. A. Lograsso, D. W. Delaney, M. Heinzig, R. Raberg, P. A. Thiel  
« Crystalline surface structure induced by ion sputtering of Al-rich icosahedral quasicrystal »  
Phys Rev. B 58, 15 (1998) 9961-9971
- [5] F. Shi, Z. Shen, D. W. Delaney, A. I. Goldman, C. J. Jenks, M. J. Kramer, , T. A. Lograsso, P. A. Thiel, M. A. Van Hove  
« The surface of a  $\beta\text{-Al}(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{-(110)}$  film formed on an AlCuFe quasicrystal substrate, analyzed by dynamical LEED »  
Surf. Sci. 411 (1998) 86-98
- [6] C. J. Jenks  
« Surface Characteristics of Quasicrystalline Materials : an Overview of Work Conducted at Ames Laboratory  
MRS Proceedings (Boston Fall Meeting 1998) 553, 219-230
- [7] T. M. Schaub, D. E. Bürgler, H.-J. Güntherodt, J. B. Suck, M. Audier  
« The surface structure of icosahedral  $\text{Al}_{68}\text{Pd}_{23}\text{Mn}_9$  measured by STM and LEED »  
Appl. Phys A 61, 491-501 (1995)
- [8] T. Schaub  
« Untersuchung nichtperiodischer Oberflächen im Ultrahochvakuum mittels Rastertunnelmikroskopie »  
Ph.D. Thesis (Basel, 1994)
- [9] T. M. Schaub, D. E. Bürgler, H.-J. Güntherodt, J. B. Suck, M. Audier  
« Fivefold symmetric LEED patterns measured on Icosahedral  $\text{Al}_{68}\text{Pd}_{23}\text{Mn}_9$  »  
Proc. ICQ5, World Scientific Singapore (Avignon 1995)

- [10] M. Gierer, M. A. Van Hove, A. I. Goldman, Z. Shen, S.-L. Chang, P. J. Pinhero, C. J. Jenks, J. W. Anderegg, C.-M. Zhang, P. A. Thiel  
 « Fivefold surface of quasicrystalline AlPdMn: Structure determination using low-energy electron diffraction »  
 Phys Rev. B 57, 13 (1998) 7628-7641
- [11] M. Gierer, M. A. Van Hove, A. I. Goldman, Z. Shen, S.-L. Chang, C. J. Jenks, C.-M. Zhang, P. A. Thiel  
 « Structural analysis of the Fivefold Symmetric Surface of the AlPdMn Quasicrystal by Low Energy Electron Diffraction »  
 Phys Rev. Lett. 78, 3 (1997) 467-470
- [12] C. Berger  
 Communication privée
- [13] F. Schmithüsen  
 « Caractérisation par spectroscopie (Auger, XPS) de la surface 5 du quasicristal AlPdMn »  
 Diplomarbeit (Grenoble, 1998) p. 71
- [14] F. Schmithüsen  
 « Caractérisation par spectroscopie (Auger, XPS) de la surface 5 du quasicristal AlPdMn »  
 Diplomarbeit (Grenoble, 1998) p. 73-76
- [15] D. Naumovič et al.  
 « Study of the 5-fold and 2-fold i-AlPdMn surfaces by fully-hemispherical X-ray photoelectron diffraction »  
 World Scientific (1997)
- [16] Maissel and Glang  
 « Handbook of thin film Technology »  
 McGraw-Hill Book Company (1970)
- [17] D. P. Woodruff and T. A. Delchar  
 « Modern techniques of surface science »  
 Cambridge University Press, second edition (1994) 31-48
- [18] L. G. Parrat  
 « Surface Studies of Solids by Total Reflection of X-Rays »  
 Phys. Rev. Lett. 9, 2 (1954) 359-369
- [19] F. Stanglmeier, B. Lengeler, W. Weber, H Göbel and M Schuster  
 « Determination of the Dispersive Correction  $f''(E)$  to the Atomic Form Factor from X-Ray Reflection »  
 Acta Cryst. A48 (1992) 626-639

- [20] E. Hecht  
« Optics », p. 94-108, second edition
- [21] P. Croce et L. Névoit  
« Etude des couches minces et des surfaces par réflexion rasante, spéculaire ou diffuse, des rayons X »  
Revue de Physique Appliquée 11 (1976) 113-125
- [22] J. P. Sauro, J. Bindell and N. Wainfan  
« Some Observation of the interference Fringes Formed by X Rays Scattered from Thin Films »  
Phys. Rev. 143, 2 (1966) 439-443
- [23] L. Névoit et P. Croce  
« Caractérisation des surfaces par réflexion rasante de rayons X. Application à l'étude du polissage de quelques verres silicates. »  
Revue Phys. Appl. 15 (1980) 761-779
- [24] J. Alvarez, Y. Calvayrac, J. L. Joulaud and M. J. Capitan  
« Characterization of the five-fold plane surface of an  $\text{Al}_{70.4}\text{Pd}_{21.4}\text{Mn}_{8.2}$  quasi-crystal by means of surface X-ray diffraction »  
Surf. Sci. 423 (1999) L251-L257
- [25] I. K. Robinson  
« Crystal truncation rods and surface roughness »  
Phys. Rev. B 33, 6 (1986) 3830-3836
- [26] T. M. Schaub, D. E. Bürgler, H.-J. Güntherodt, J. B. Suck, M. Audier  
« The surface structure of icosahedral  $\text{Al}_{68}\text{Pd}_{23}\text{Mn}_9$  measured by STM and LEED »  
Appl. Phys A 61, 491-501 (1995)
- [27] C. Jenks  
Communications privées
- [28] M. A. Taylor  
« The space group of  $\text{MnAl}_3$  »  
Acta Crystallographica 14 (1961) 84
- [29] F. Comin, L. Ortega, V. Cailhol, V. Formoso, R. de Martino and K. Fezzaa  
« A Wide Range Fast Monochromator for the EXAFS and X-Ray Standing Waves Beamline at ESRF »  
J. Phys. IV France 7 (1997) C2-345

# IV – MORPHOLOGIE DE LA SURFACE

## IV.A – INTRODUCTION

Dans le chapitre III, nous avons présenté une vision panoramique de l'évolution de la surface de symétrie cinq du quasicristal AlPdMn, en fonction du type de préparation effectuée. Notamment, une modification chimique et structurale de cette surface, a été mise en évidence en fonction de la température de recuit suivant le bombardement ionique. Ce diagramme de phase peut être résumé comme suit:

- ✓ Les recuits à basse température (entre 500K et 700K) stabilisent une phase cristalline pauvre en aluminium, en épitaxie sur le quasicristal [1][2][13][3][4][10].
- ✓ Un recuit à une température comprise entre 700K et 900K permet d'obtenir une surface quasicristalline réorganisée sur des distances de l'ordre de 100 à 200 Å.
- ✓ Les recuits à une température plus élevée que 900K permettent à la surface quasicristalline de se réorganiser à grande échelle [5][6][7][8].
- ✓ Durant ces recuits à haute température, on a pu aborder le régime d'évaporation [4][9][10].

A partir de ces observations, et notamment de l'évolution à 900K, se pose le problème de la morphologie de surface. A nouveau, on peut signaler l'originalité de cette question liée à l'absence d'un réseau de Bravais et des caractéristiques spécifiques du quasicristal en volume.

En effet, comme nous l'avons déjà détaillé dans le chapitre I, deux éléments intrinsèques de la structure de volume du quasicristal semblent les plus pertinents dans la détermination de la morphologie de la surface. Il s'agit d'un côté de la structure en clusters hiérarchiques, que l'on peut isoler dans les modèles du quasicristal. De l'autre côté, on peut reconnaître des plans denses perpendiculairement à un axe de symétrie cinq, pouvant donner lieu à une structure en marches et terrasses.

Pour aborder ce type d'investigation nous avons utilisé un ensemble de microscopies (Optique, SEM, AFM et STM) permettant d'aller du millimètre au nanomètre. L'intérêt d'avoir une dynamique sur six ordres de grandeur est que à chaque échelle, on trouve des éléments

morphologiques caractéristiques du quasicristal. Les plus petites marches ont une hauteur de quelques Angström, et les clusters les plus petits sont de l'ordre du nanomètre. La longueur des marches, et par conséquent l'extension des terrasses, varie de quelques nanomètres au dixième de micron. A la suite de recuits répétés et de longue durée, ces facettes s'étendent et elles forment des facettes de grande taille (plusieurs microns). Après recuit à très haute température, nous avons trouvé des trous facettés de plusieurs dizaines de microns, et distribués uniformément sur la surface sur des distances macroscopiques.

Finalement, on conclue que, pour une surface aussi complexe et inexplorée que celle du quasicristal, il est nécessaire d'en avoir une vision à toutes les échelles.

Pour l'étude de la morphologie locale nous disposons d'un STM monté sous ultravide (voir chapitre II.B.1), permettent d'étudier la surface issue directement de la préparation. En ce qui concerne les expériences d'AFM, elles ont été effectuées sur les échantillons après oxydation à l'air. Il est clair que, de cette façon, nous ne pouvons pas caractériser une surface dite «idéale». Toutefois on suppose qu'une oxydation passivante, qui ne dépasse pas les deux nanomètres d'épaisseur, n'affecte pas de façon considérable la morphologie à grande échelle. Il est d'ailleurs connu que le silicium propre [11] forme, au contact de l'air, un oxyde passivant qui préserve la structure en marches et terrasses. Bien sûr, il est douteux que l'on puisse observer le proche voisinage de la marche ou des détails fins de sa rugosité et de sa structure. Nous avons par ailleurs observé la structure en marches et terrasses pour l'alliage métallique Nickel – Aluminium, qui s'oxyde au contact de l'air, de façon tout à fait analogue à celle du quasicristal. Cela nous permet de distinguer les éléments, essentiels dans la structure de surface du quasicristal, qui résistent à l'oxydation et de bien fixer les performances de l'AFM.

#### IV.B – BASSE TEMPERATURE

Z. Shen et al. [12] suggèrent une méthode pour préparer des surfaces du quasicristal AlPdMn de très bonne qualité structurale. Cette méthode consiste en plusieurs cycles de bombardement ionique et de recuit à des températures croissantes, par pas de  $\sim 50$  K à chaque cycle. Dans notre cas, l'échantillon est préparé in-situ dans la même enceinte ultravide qui loge le Microscope à Effet Tunnel. Cela permet de suivre l'évolution de la surface après chaque cycle de préparation: les premières expériences de STM ont donc été faites sur la surface nettoyée et recuite à basse

température ( $T < 700$  K). Dans ces conditions, la diffraction d'électrons lents donne un cliché de diffraction de symétrie pseudo-décagonale, correspondant aux cinq domaines d'un cristal cubique en épitaxie sur le quasicristal (paragraphe III.A.2).

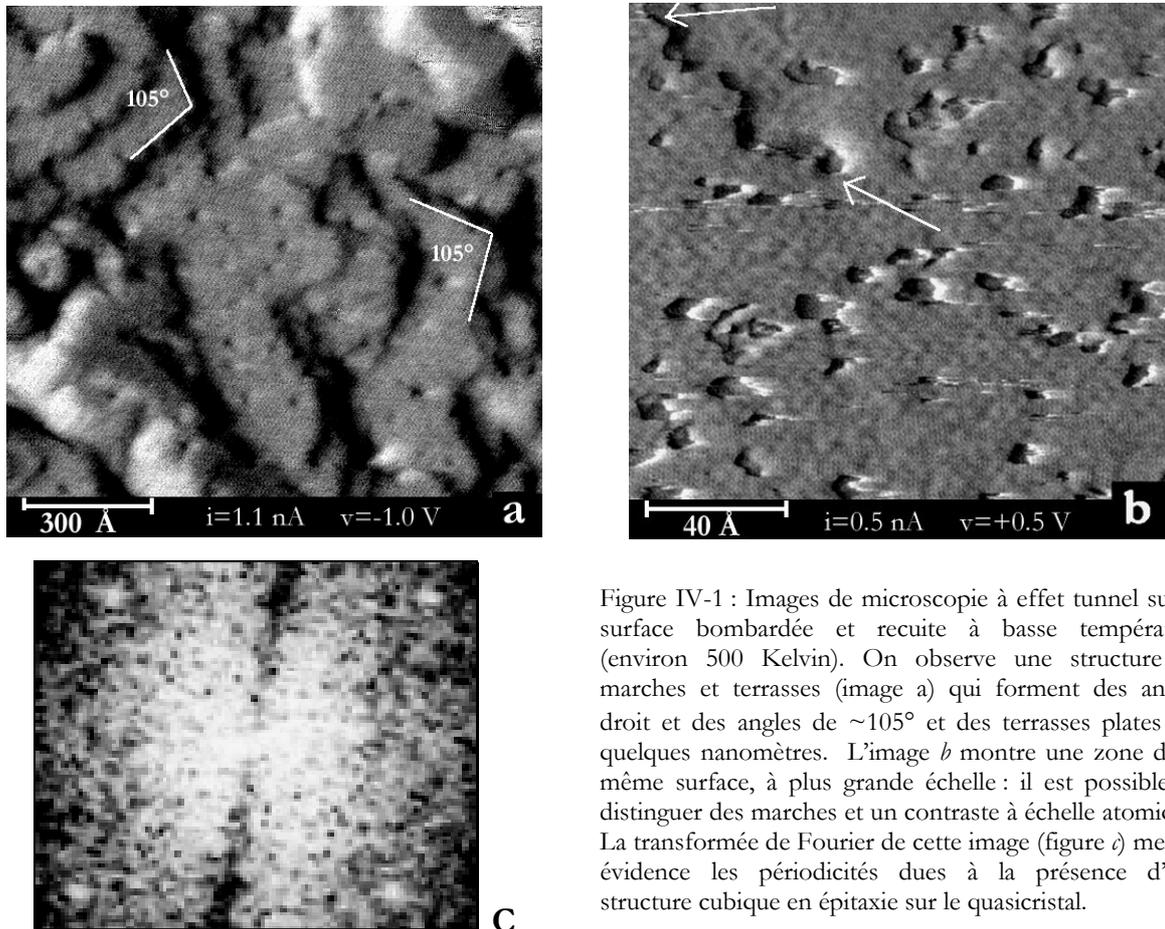


Figure IV-1 : Images de microscopie à effet tunnel sur la surface bombardée et recuite à basse température (environ 500 Kelvin). On observe une structure en marches et terrasses (image a) qui forment des angles droit et des angles de  $\sim 105^\circ$  et des terrasses plates sur quelques nanomètres. L'image b montre une zone de la même surface, à plus grande échelle : il est possible de distinguer des marches et un contraste à échelle atomique. La transformée de Fourier de cette image (figure c) met en évidence les périodicités dues à la présence d'une structure cubique en épitaxie sur le quasicristal.

Si après ablation ionique, la surface apparaît très inhomogène et désorganisée à l'échelle du STM, après recuit à 500 K une structure en marches et terrasses se met en place. De la même manière que pour un cristal, nous observons que la taille des terrasses augmente avec le nombre de cycles de préparation, et avec leur durée et température. La Figure IV-1 présente une surface obtenue après bombardement et recuit à 500 K. Les observations immédiates sont pour ce cristal en épitaxie sur le quasicristal :

- ✓ Une morphologie faite de marches et de terrasses.
- ✓ Les terrasses sont bien définies mais ne sont pas atomiquement plates. Elles contiennent toutes des lacunes de taille nanométrique sans dispersion de taille notable.

- ✓ Les marches sont rugueuses avec des directions variables. Néanmoins, on note quelques direction préférentielles, soulignées par les flèches blanches. Par ailleurs, sur les parties rectilignes des marches, on note une rugosité avec une échelle caractéristique de l'ordre du nanomètre et proche de l'échelle des trous.

Concernant les lacunes, il faut rappeler que la plupart des surfaces cristallines ont tendance à s'organiser en terrasses « atomiquement plates », qui signifie que la rugosité à l'intérieur des terrasses est inférieure à la hauteur de la plus petite des marches. Ce comportement s'explique sur la base du modèle classique de la morphologie des surfaces, qui s'appuie sur les éléments de base : terrasses, marches et crans. Il est connu, par ailleurs, que dans le cas des cristaux la croissance hétéroépitaxiale peut se faire de façon bidimensionnelle (couche par couche) ou bien tridimensionnelle (par îlots). Cela dépend essentiellement de la différence dans le paramètre de maille entre le substrat et la couche déposée, ou autrement dit, de la compétition entre l'énergie de formation de la nouvelle surface et l'énergie de l'interface entre les deux solides.

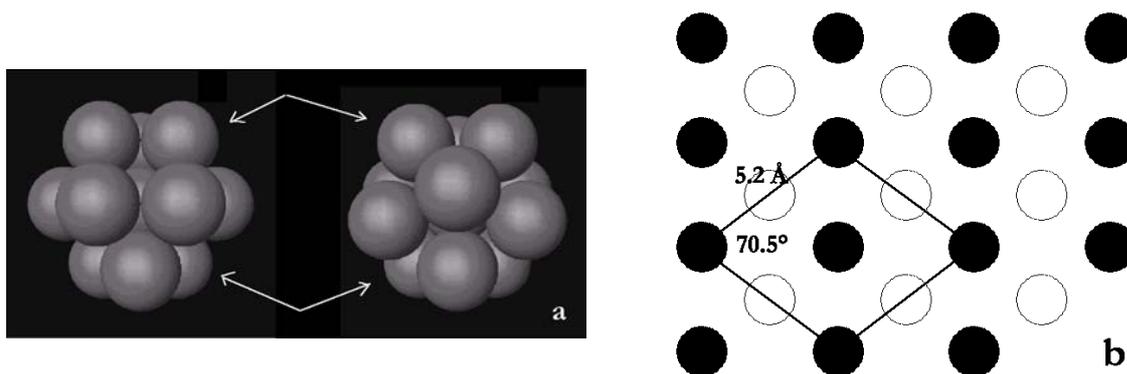


Figure IV-2: La structure cristalline en épitaxie sur le quasicristal a été caractérisée par Z. Shen et al [13] par diffraction d'électrons lents (figure b) : une structure CsCl présentant la surface (110). L'empilement de cette structure diffère peu de l'arrangement icosaédrique du quasicristal AlPdMn (figure a).

Dans le cas du cristal cubique en épitaxie sur le quasicristal, la ressemblance entre l'empilement icosaédrique et le cubique compact est illustrée par les images de la Figure IV-2. De plus on sait que le paramètre de maille des alliages ternaires comme  $Al_{50}(Pd_xMn_{1-x})$  est assez tolérant et peut varier jusqu'à 3% en fonction de la composition exacte de l'alliage. Cela expliquerait comment cet alliage peut facilement se mettre en épitaxie sur le quasicristal. Toutefois le rapport entre les deux vecteurs de Bravais d'une surface (110) d'un réseau cubique est  $\sqrt{2} = 1.41$ , tandis qu'il est de

$\cotg(36^\circ)=1.37$  pour la face de symétrie cinq d'un quasicristal icosaédrique. Les deux chiffres diffèrent d'environ 3%, ce qui veut dire que même si l'accord des mailles est parfait dans une direction, il ne le sera pas dans l'autre.

Les lacunes présentes sur les terrasses pourraient alors être mises en relation avec la contrainte imposée par le substrat quasicristallin sur la couche cristalline en épitaxie. En fait, le manque de connaissances de l'interface quasicristal - cristal ne nous permet pas d'aller plus loin dans cette discussion qui reste spéculative.

L'image IV-1b est l'agrandissement d'une région à l'intérieur d'une terrasse. Dans la partie haute de l'image nous reconnaissons immédiatement une marche de hauteur monoatomique, dont le profil est très irrégulier. Les trous à l'intérieur de la terrasse sont d'une hauteur qui est égale à la hauteur de la marche. Enfin des périodes caractéristiques sont visibles à une échelle sub-nanométrique, avec une longueur de cohérence de quelques nanomètres. Cela est plus évident dans la transformée de Fourier de l'image (Figure IV-1c), qui présente les quatre pics correspondant à cette structure. On vérifie de cette manière la présence d'un signal, de périodicité 4.5 Å, suivant deux directions à 80° l'une par rapport à l'autre. Cela est à comparer avec les résultats issus des observations de Z. Shen *et al.* [13], qui ont analysé la structure du cristal en épitaxie sur le quasicristal à partir des courbes I-V de LEED. La structure trouvée sur AlCuFe est du type CsCl avec l'axe (110) perpendiculaire à la surface (Figure IV-2b), avec un paramètre de maille de 5.2 Å et un angle entre les deux vecteurs du réseau de 70.5°. Le désaccord entre les mesures LEED et nos observations STM ne rentre pas dans l'erreur expérimentale de notre microscope. Cela peut être dû à un problème d'étalonnage du microscope, car on sait que les étuvages successifs peuvent modifier sensiblement les propriétés des éléments piézo-électriques.

Les conditions de préparation et l'évolution ultérieure de l'échantillon laissent penser que nous observons ici, par STM, la phase cristalline en épitaxie sur le quasicristal, qui conduit au diagramme de symétrie dix, très flou avec cinq domaines. Le désaccord que nous observons entre l'analyse de cette phase à partir des courbes I(V) en LEED et nos mesures STM n'a pas d'explication très satisfaisante. Peut-être, cela est dû au fait qu'il s'agit d'un cristal de mauvaise qualité, comme le montre le cliché LEED et ces images STM. Notons que ces images STM sont, à ce jour, la meilleure observation par STM de cette phase cristalline.

IV.C – TEMPERATURE MOYENNE

IV.C.1] STRUCTURE A GRANDE ECHELLE OBSERVEE PAR AFM

A la suite de recuits à plus haute température ( $T > 700\text{K}$ ), l'échantillon a été immédiatement observé par STM, et ex-situ par microscopie à force atomique. Nous rappelons que, dans ces conditions de recuit, la surface montre les caractéristiques du quasicristal aussi bien du point de vue chimique (XPS) que structural (LEED).

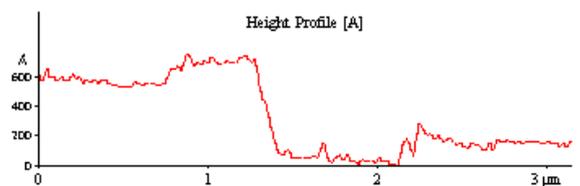
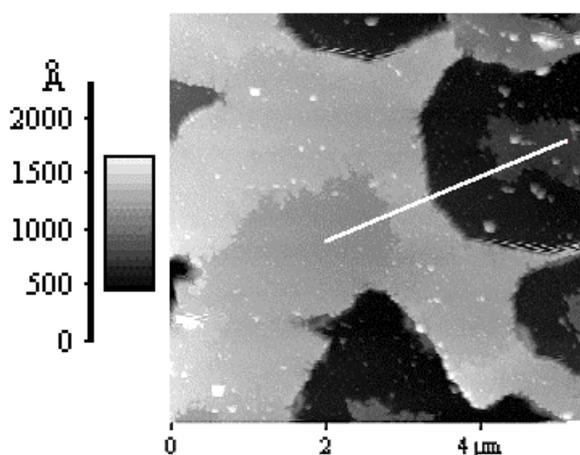


Figure IV-3: Observation par microscopie à force atomique de la surface du quasicristal. Apparition de grandes terrasses plates, avec des trous pouvant atteindre quelques centaines d'angström de profondeur (surface après bombardement et recuit à 850 K).

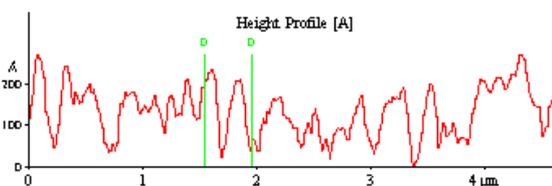
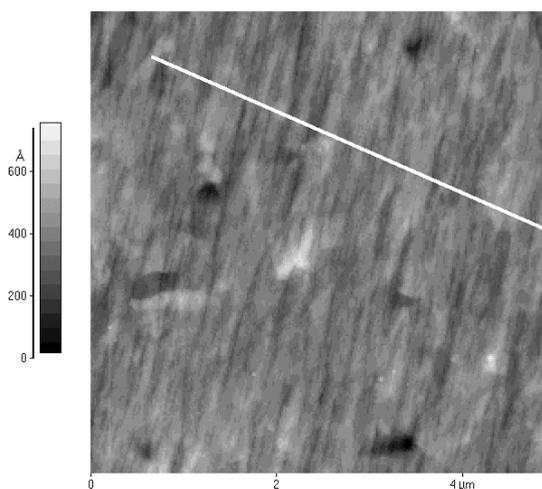


Figure IV-4: La partie de la surface qui n'a pas été bombardée, mais seulement recuite à 850 K, n'a subi aucune modification. On peut encore distinguer la rugosité laissée par le polissage optique.

L'AFM permet de positionner aisément la pointe sur une zone choisie et de caractériser la surface à une échelle relativement large (jusqu'à  $50\mu\text{m} \times 50\mu\text{m}$ ). De cette manière, on a pu analyser deux zones de l'échantillon : celle directement exposée au bombardement ionique et celle préservée par les supports du porte-échantillon, qui ont joué le rôle d'écran de protection. La Figure IV-3 est relative à une partie de l'échantillon qui a subi plusieurs cycles de bombardement ionique et des

recuits jusqu'à 850K. La durée intégrée des recuits est supérieure à une heure. Inversement, dans la figure suivante, nous voyons une partie de l'échantillon qui, pour des raisons géométriques, n'a jamais été bombardée. Les deux images sont à la même échelle et montrent une différence évidente. Sur la surface recuite et non bombardée (Figure IV-4), nous observons essentiellement la rugosité induite par le polissage; la largeur et la profondeur des rayures correspondent en fait à la taille du dernier grain utilisé ( $0.1 \mu\text{m}$ ) pour polir l'échantillon. La présence de la couche d'oxyde a donc empêché la diffusion atomique à la surface et par conséquent toute évolution pendant les recuits.

A l'opposé, avant de le détailler dans les paragraphes suivants, on observe que la surface qui a été bombardée (Figure IV-4) s'est structurée en grandes terrasses, pouvant atteindre la taille de plusieurs micromètres, bornées par des marches raides dont la hauteur varie entre 100 et 1000 Angström. Notons que les marches ont des hauteurs proches de la rugosité pic à pic de la surface non traitée. De même, à ces échelles, les terrasses sont plates et parallèles entre elles.

Les conditions de préparation permettent de penser que l'évaporation est négligeable. Il est plus raisonnable de conclure que ces terrasses et marches résultent de l'évolution par diffusion de surface du profil rugueux laissé par le polissage. Cette décoration de la surface avec des terrasses perpendiculaires à un axe de symétrie cinq montre donc encore une fois la grande stabilité de la face cinq, qui est certainement un minimum prononcé de l'énergie de surface.

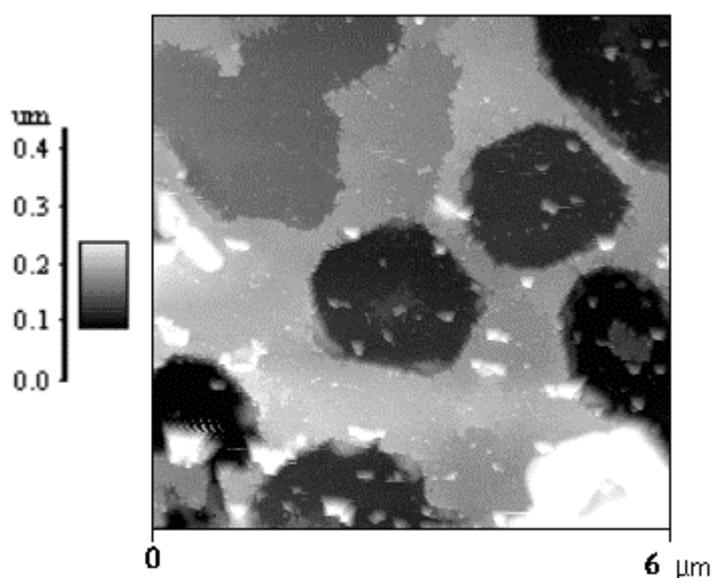


Figure IV-5: Trou de symétrie pentagonale sur la surface du quasicristal. La forme de ce trou est compatible avec la symétrie nominale de la surface étudiée.

La géométrie des trous sur la surface est caractéristique: les marches qui bornent des trous différents sont parallèles et alignées suivant des directions préférentielles. On sait que le groupe ponctuel détermine l'orientation des marches et la géométrie des facettes. Un exemple en est le trou au milieu de la Figure IV-5, qui montre une claire symétrie pentagonale. Cette forme est en accord avec la symétrie nominale de la surface.

Si l'on observe en détail les coins de ce trou on s'aperçoit que sa forme n'est pas strictement un pentagone, car les coins du pentagone sont tronqués par une marche plus courte (Figure IV-6). Ces petites marches sont alignées suivant des directions qui forment un deuxième pentagone, tourné de  $180^\circ$  par rapport au premier. Cela s'analyse simplement dans le groupe d'espace proposé pour la phase icosédrique, le  $\bar{5}\bar{3}m$ .

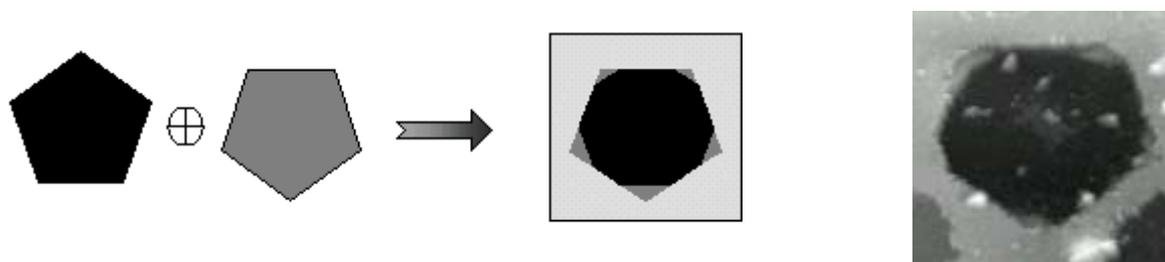


Figure IV-6 : La forme du trou au centre de la Figure IV-5 s'analyse en terme du groupe de symétrie  $\bar{5}\bar{3}m$  de l'icosédre.

De nombreux exemples équivalents existent dans le cas des cristaux, et notamment dans le cas de la surface (111) d'un empilement cubique compact : dans ce cas-là, le réseau de surface est hexagonal, et la symétrie du cristal est bien sûr d'ordre trois suivant cet axe. Pourtant, la présence des plans atomiques sous-jacents induit une brisure de cette dégénérescence de symétrie à la surface. La conséquence la plus immédiate est que l'énergie de formation d'une marche n'est pas égale dans toutes les directions d'un hexagone. Cette différence d'énergie de formation se manifeste par une extension des marches différente suivant leur direction dans un hexagone. Pour des îlots monoatomiques, les observations de Micheli *et al.* [14] ont bien montré cet effet sur la surface (111) du platine.

Cette observation est cohérente d'ailleurs avec les mesures de diffraction d'électrons lents, qui montrent l'apparition du diagramme de symétrie 5 et non pas de symétrie 10.

La conclusion centrale de nos mesures nous paraît que la surface de symétrie cinq, lors de longs recuits, s'organise, à l'échelle du micromètre, sur la base de terrasses plates, parallèles entre elles et de macro-marches perpendiculaires à ces terrasses. Les marches et les terrasses, complétées par les éléments de symétrie du groupe ponctuel, permettent de décrire la surface cinq à cette échelle.

#### IV.C.2] STRUCTURE EN CLUSTER A PETITE ECHELLE

Cependant, la surface montre une rugosité à plus petite échelle, dans les Figure IV-7 et IV-8.

Dans l'image en Figure IV-7, l'agrandissement de l'intérieur d'un trou, dévoile des zones organisées en agrégats de clusters. Ceci est vrai pour un grand nombre de trous. Ces agrégats dépassent souvent le micron d'extension, tandis que les clusters dont il sont constitués peuvent être si petits que nous sommes limités par la résolution de l'AFM à l'air. Dans la Figure IV-7d, on reconnaît des clusters d'environ 100 Å.

De fait, en fond de trous facettés, on observe des îlots dont la hauteur est de l'ordre de 10 nanomètres. Ces îlots ont une surface rugueuse (de l'ordre de 10% de leur hauteur). Surtout leur lisière est très rugueuse. Leur présence au fond des trous avec des tailles variées, et cette lisière rugueuse conduisent à penser qu'ils étaient en train de disparaître lors du traitement en température.

Les terrasses, à l'extérieur de ces îlots rugueux, semblent plates à première vue. En fait elles présentent aussi une rugosité de faible échelle (Figure IV-8), que l'analyse d'un cristal métallique de référence (Figure IV-9) ne montre pas du tout. Dans la Figure IV-8a, dont l'échelle horizontale est de  $2\mu\text{m}\times 2\mu\text{m}$ , on distingue une marche qui traverse toute l'image du haut en bas. Cette marche a une hauteur d'environ 20 nanomètres et elle présente une structure très compliquée. On note d'abord, dans l'agrandissement en Figure IV-8b, que la marche semble se diviser en deux marches plus petites. Le profil est clairement dominé par une structure en clusters, dont les dimensions sont comparables à la hauteur d'une marche. La rugosité du bord de marche et la dispersion des clusters au voisinage de la marche conduisent à définir la marche même plus à partir de l'existence de deux terrasses que comme une ligne bien définie.

L'image suivante (Figure IV-8c) est un agrandissement d'une zone à l'intérieur d'une terrasse : à cette échelle ( $4000\text{Å}\times 4000\text{Å}$ ), on confirme bien que la structure des terrasses est dominée par la présence d'agrégats de taille comprise entre 10 et 20 nanomètres.

Dans le but de mieux cerner cette structure granulaire, observée partout sur la surface, trois hypothèses peuvent être faites :

- ✓ L'oxydation à l'air préserve la morphologie à grande échelle, tout en introduisant un désordre local qui engendre cette rugosité.
- ✓ Il ne s'agit pas d'un véritable signal, mais d'un artefact dû à l'instabilité de l'instrument, ou bien à l'interaction entre la pointe de l'AFM et l'oxyde ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) qui se forme à la surface.
- ✓ Il s'agit d'une surface réellement représentative de la morphologie propre de la face cinq du quasicristal AlPdMn, préparé par ablation ionique et recuit à  $\sim 800$  K. Cela conduit à la conclusion que les clusters sont intrinsèques et que la structure en clusters hiérarchiques du quasicristal domine l'organisation de sa surface à ces échelles.

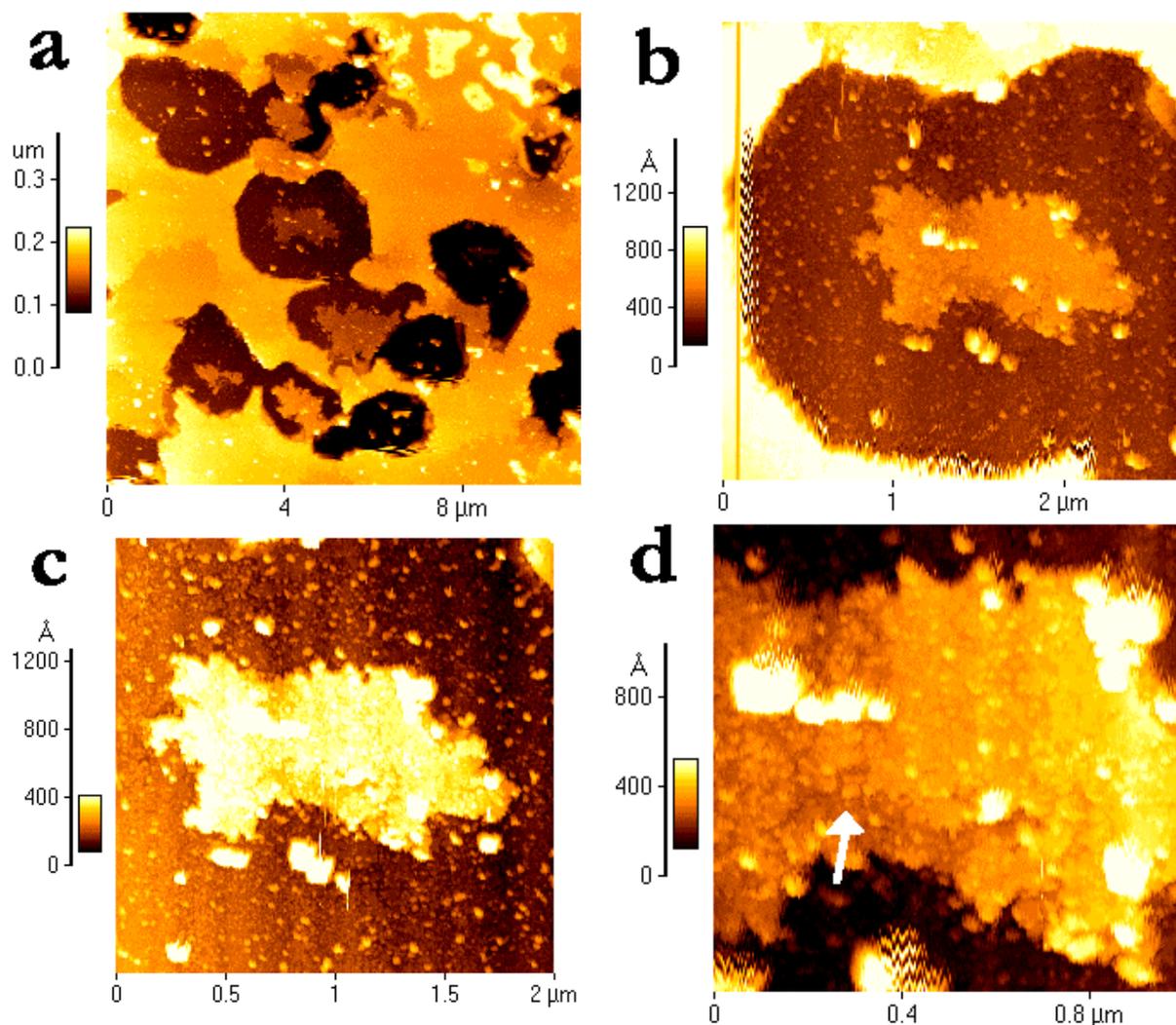


Figure IV-7 : Structure en clusters à l'intérieur d'un trou, observée par AFM à différentes échelles. Le plus petit détail a la taille d'environ 100 Angström (image *c*).

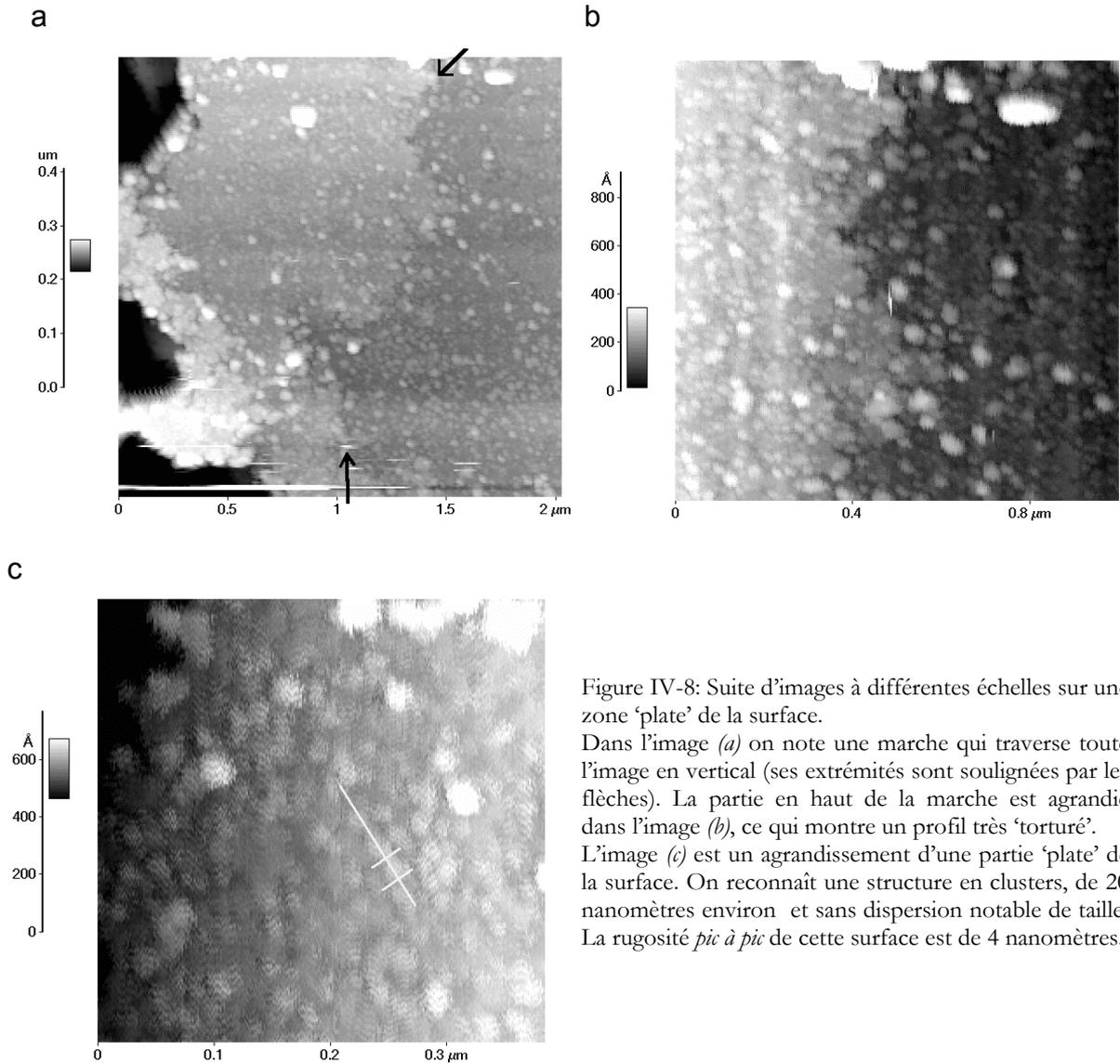


Figure IV-8: Suite d'images à différentes échelles sur une zone 'plate' de la surface.

Dans l'image (a) on note une marche qui traverse toute l'image en vertical (ses extrémités sont soulignées par les flèches). La partie en haut de la marche est agrandie dans l'image (b), ce qui montre un profil très 'torturé'.

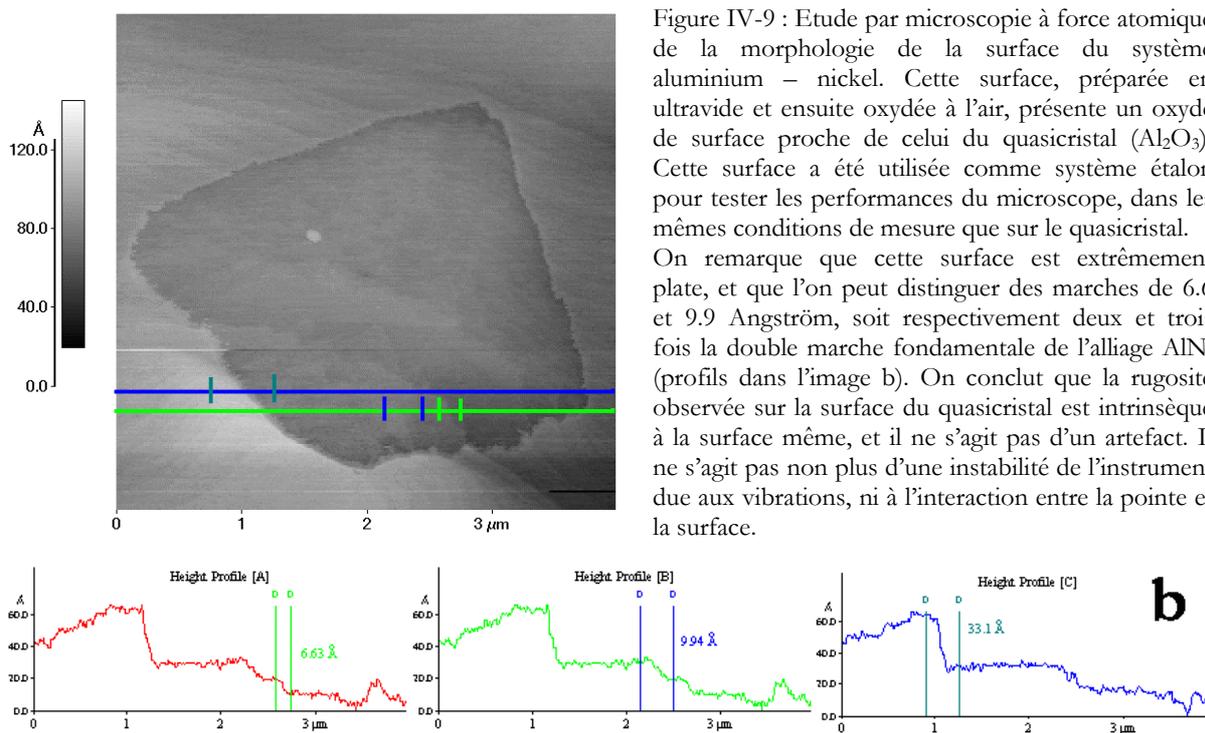
L'image (c) est un agrandissement d'une partie 'plate' de la surface. On reconnaît une structure en clusters, de 20 nanomètres environ et sans dispersion notable de taille. La rugosité *pic à pic* de cette surface est de 4 nanomètres.

Une réponse à ces questions nous est fournie par des mesures que nous avons effectuées sur la surface de l'alliage NiAl. Les mesures ont été faites avec le même instrument et notamment avec la même pointe et à quelques heures de distance, donc dans des conditions expérimentales tout à fait comparables.

L'intérêt de cette expérience repose sur la qualité de la surface, préparée sous ultravide et caractérisée par diffraction de rayons X en incidence rasante par A. Stierle *et al.* [15]. Cette surface est extrêmement plate avec des doubles marches de  $3.3 \text{ \AA}$ , très bien définies et dont la hauteur et la forme sont préservées par l'oxydation. Comme pour le quasicristal, il s'agit d'une couche

passivante d'alumine qui se forme par ségrégation de l'aluminium, et qui ne dépasse pas les 2 nanomètres d'épaisseur. Il s'agit donc d'un bon test pour vérifier les performances ultimes du microscope utilisé. De plus l'oxydation de cet alliage est analogue à celle du quasicristal.

La Figure IV-9a montre une portion de  $4 \mu\text{m} \times 4 \mu\text{m}$  de la surface de NiAl, avec un trou dont la profondeur totale est de  $33 \text{ \AA}$ , soit une dizaine de doubles marches. Les profils imagés en Figure IV-9b sont représentatifs d'une surface très plate, exception faite pour la présence des marches, et d'une stabilité de mesure remarquable.



D'ailleurs, on mesure aisément des marches de  $6.6 \text{ \AA}$  et  $9.9 \text{ \AA}$ , multiples des doubles marches de  $3.3 \text{ \AA}$  caractéristiques de cette surface. Cette marche à  $3.3 \text{ \AA}$  a été identifiée par endroit sur l'échantillon étudié.

On parvient donc à la conclusion que les performances du microscope sont suffisantes pour distinguer les marches nanométriques si elles existaient sur le quasicristal. De plus on vient de montrer qu'une oxydation de ce type ne semble pas affecter de façon drastique la morphologie de la surface. Et finalement on a la preuve qu'aucune instabilité n'est engendrée par l'interaction entre la pointe et la couche d'alumine qui couvre la surface des deux alliages.

La structure en clusters semble donc être intrinsèque à la surface du quasicristal préparée par bombardement ionique et recuit à  $\sim 800$  K.

Ce résultat est complété, à plus petite échelle, par des mesures de microscopie à effet tunnel. Ces mesures ont été effectuées sur plusieurs échantillons préparés par T. Lograsso (Iowa University, Ames) et par M. de Boissieu (Institut National Polytechnique de Grenoble). Dans les deux cas, la surface a été préparée par bombardement et chauffage sous ultravide, et elle a été observée par STM in situ, immédiatement après le recuit.

Les conditions expérimentales sont donc analogues à celles des expériences de microscopie à force atomique, à l'exception du fait que la surface ne parvient jamais en contact avec l'air : on observe ainsi une surface propre et non contaminée par l'oxygène.

La haute résolution latérale du microscope à effet tunnel (de l'ordre du dixième d'Angström) permet d'explorer les petites échelles, qui ne sont pas accessibles en AFM. Sur la surface du quasicristal on peut ainsi observer des détails subnanométriques.

La géométrie de l'enceinte du STM ne permet pas de mesurer la température de l'échantillon pendant le recuit. Un étalonnage préalable du four (on trace la courbe de la température de l'échantillon en fonction de la puissance du four) nous indique une bonne reproductibilité de la température d'un recuit à l'autre. Par contre la valeur absolue de la température est connue avec une précision de l'ordre de 100K seulement, car cette valeur dépend fortement du contact thermique entre le thermocouple et la surface du quasicristal.

Nous avons donc préparé la surface par des recuits à température croissante, avec des incréments de  $\sim 50$ K à chaque cycle de préparation. Après chaque cycle, on a observé la surface par STM.

Suite à un recuit à basse température, on observe la morphologie en marches et terrasses, avec la structure périodique montrée dans la section B de ce chapitre. On a aussi remarqué une amélioration de la qualité de cette surface lorsqu'on augmente la température du recuit jusqu'à environ 700 K. Au delà de cette température, on assiste à une transformation profonde de la surface : la morphologie en marches et terrasses disparaît complètement et la surface devient rugueuse et, à première vue, désordonnée.

La Figure IV-10 montre une zone de la surface de  $280 \text{ \AA} \times 280 \text{ \AA}$  : la surface est dominée par une structure en clusters, et elle présente une rugosité de plusieurs nanomètres (la pleine échelle de l'image est de  $120 \text{ \AA}$ ). On note aussi que les clusters sont disposés, à certains endroits, de manière à former des marches (une marche est mise en évidence par les deux flèches blanches).

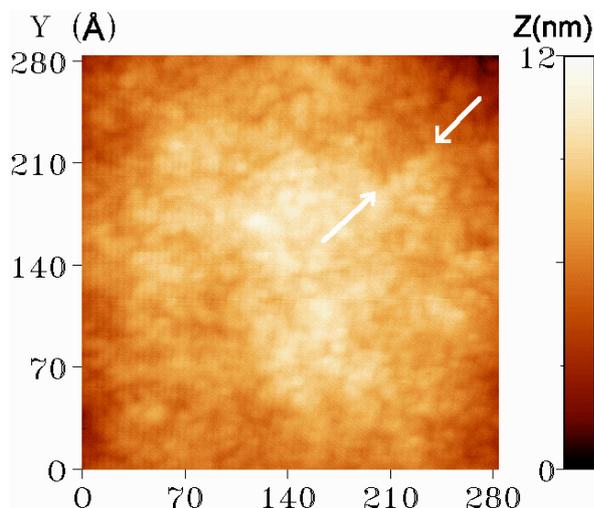


Figure IV-10 : Structure en clusters, observée par STM sur une surface bombardée et recuite jusqu'à 850K.

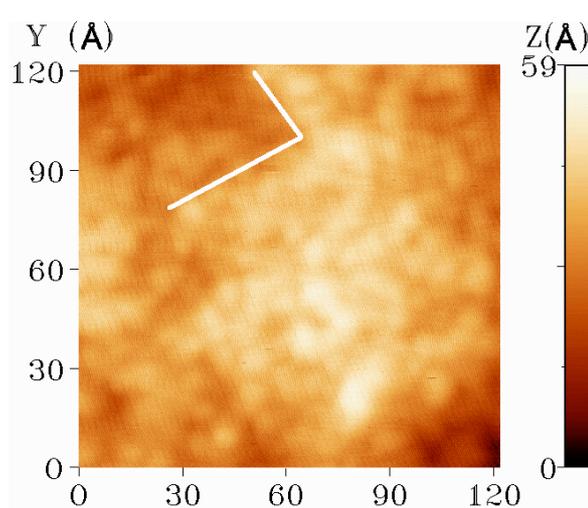


Figure IV-11 : Agrandissement de l'image précédente. On observe des structures de taille inférieure au nanomètre.

La présence des marches est visible dans la Figure IV-11, qui est un agrandissement de la précédente. Dans cette image on note aussi que la taille ultime d'un cluster est de l'ordre du nanomètre, et que, dans les limites de la résolution expérimentale, ils ont une forme sphérique.

Il est intéressant de remarquer que ces clusters sont, quant à leur forme et leurs dimensions, comparables à ceux qui apparaissent dans le modèle de M. Boudard *et al.* [16].

Ces expériences confirment d'une part les résultats de T. Schaub [17][18][19], et elles sont en bon accord avec les mesures de diffraction de rayons X, exposées dans le chapitre III. Dans les deux cas on retrouve une surface *tridimensionnelle* de l'ordre de quelques nanomètres d'épaisseur, avec une rugosité d'environ un nanomètre.

Il faut noter que, à toutes les échelles explorées (du nanomètre jusqu'au micron), cette surface présente un aspect rugueux. En aucun cas, elle ne montre les caractéristiques d'une surface cristalline (structures périodiques, marches élémentaires, terrasses plates). De fait, en STM et en AFM, lorsque nous avons eu affaire à une surface présentant une dégradation avec précipitation de phases cristallines, nous avons caractérisé ces phases très différentes des morphologies de la phase quasicristalline ici décrite.

## IV.D – HAUTE TEMPERATURE

Finalement, nous nous intéressons à l'aspect morphologique de la surface préparée par recuit à très haute température. Nous savons, à partir des mesures de spectroscopie Auger et XPS, que vers 950 K la surface du quasicristal se désoxyde spontanément et qu'à une température un peu plus élevée, on amorce le régime de sublimation. La diffraction des rayons X en incidence rasante nous a montré par ailleurs qu'une température de l'ordre de 850-900 K est nécessaire pour obtenir des surfaces présentant un signal caractéristique d'une surface plate à grande échelle, avec des zones atomiquement plates et réorganisées sur plus que 200 Angström.

Il est évident que le cas idéal serait de pouvoir préparer l'échantillon à haute température, en étant sûr de ne pas amorcer l'évaporation. Toutefois il n'a pas toujours été possible d'éviter cet inconvénient : les dépôts métalliques dans la chambre de préparation et des amorces de fusion sur certains échantillons en sont la preuve. Ces expériences ont été faites sur la surface de symétrie cinq, ainsi que sur celle de symétrie deux.

## IV.D.1] UNE SURFACE TRES INHOMOGENE

L'évolution de l'échantillon recuit à haute température (46 heures à 1030K) est immédiatement visible.

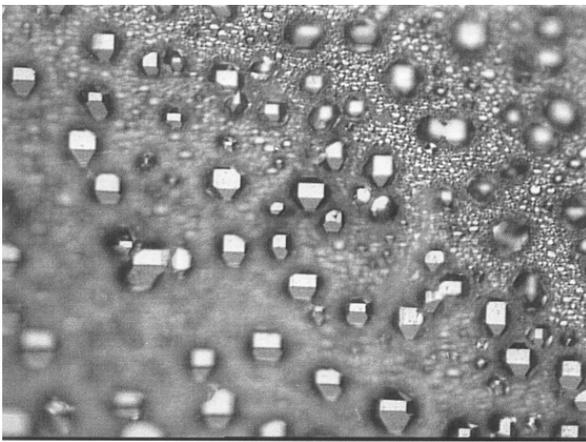


Figure IV-12 : Trous facettés sur la surface de symétrie deux après recuit à très haute température. Observation en microscopie optique avec un grossissement de 200 fois.

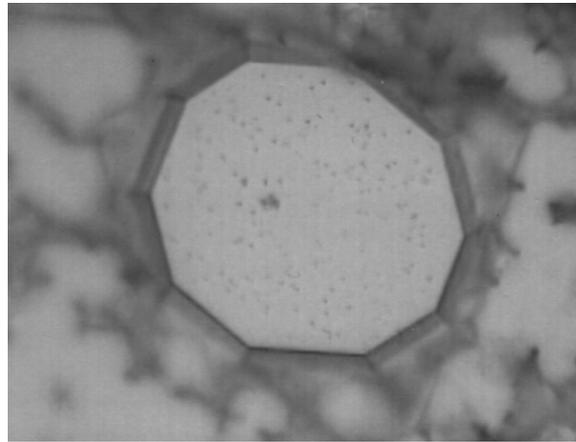


Figure IV-13 : Trou facetté de symétrie décagonale sur une surface perpendiculaire à un axe cinq. L'échantillon a été chauffé à 1030 K pendant 46 heures. Image en optique  $\times 1000$

Après le polissage optique, la surface est parfaitement brillante et aucun détail n'est visible en microscopie optique. Suite au traitement thermique l'aspect de l'échantillon change radicalement :

il apparaît mate à l'oeil et la microscopie optique dévoile déjà à faible grossissement une surface très inhomogène. En Figure IV-12, on a une image de la surface de symétrie deux, obtenue en microscopie à lumière polarisée, avec un grossissement de 500 fois. On découvre ainsi un panorama assez complexe, avec d'une part, une surface très rugueuse et peu organisée, et de l'autre des trous, bornés par des facettes bien définies et très brillantes. Dans l'image, nous avons l'impression que les facettes sont en relief par rapport à la surface moyenne ; une analyse plus attentive, notamment en jouant sur la mise au point du microscope optique, montre qu'il s'agit d'un effet optique dû à l'éclairage, et qu'en effet ce sont de véritables trous.

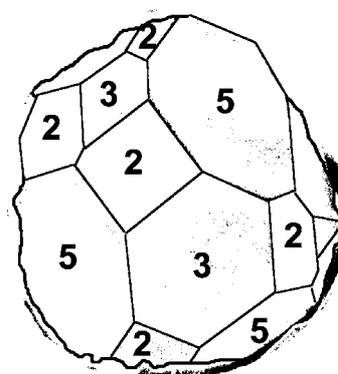
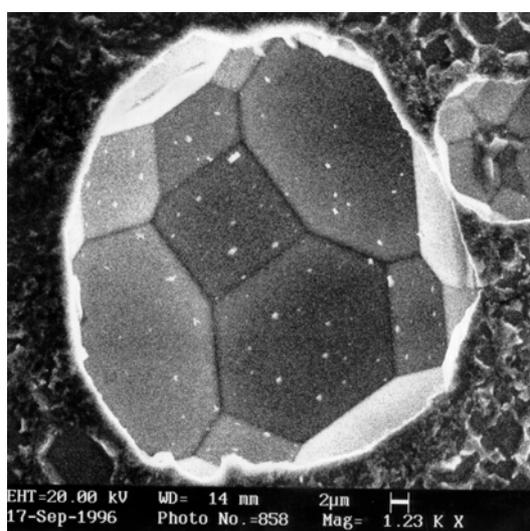


Figure IV-14: Images de microscopie électronique à balayage (50 µm × 50 µm). Trou facetté sur une surface de symétrie deux après recuit à haute température. A droite l'indexation des facettes.

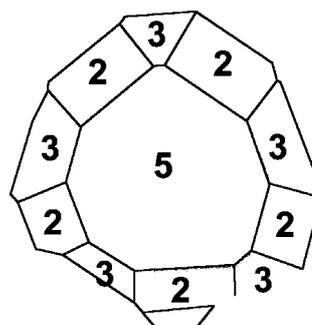
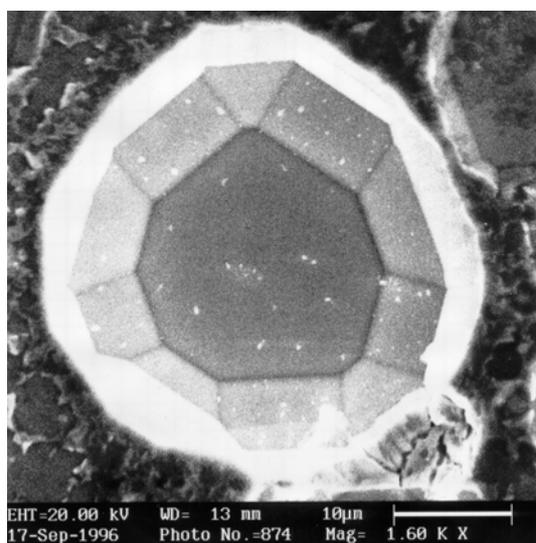


Figure IV-15 : Trou facetté sur une surface de symétrie cinq. La facette de symétrie pentagonale est beaucoup plus développée que celles de symétrie deux et trois (à droite).

Pour être précis, signalons que ces trous sont dus au traitement sous vide et ne sont pas les trous issus de la croissance visibles par ailleurs [20].

Le même comportement a été observé sur la surface cinq, comme le montre l'image suivante (Figure IV-13), obtenue toujours en microscopie optique et avec le même grossissement.

La microscopie électronique à balayage confirme le résultat : les images Figure IV-14 et Figure IV-15 représentent deux trous respectivement sur la surface de symétrie deux et sur celle de symétrie cinq.

Des remarques s'imposent à l'égard de ces deux images :

- ✓ La première concerne la définition des facettes, extrêmement plates à la précision du SEM et dont les arrêtes sont nettes et rectilignes.
- ✓ Les images à plus fort grossissement sur les parties 'rugueuses' de la surface montrent un grand nombre de ces trous et de toutes tailles.
- ✓ La géométrie des facettes est compatible avec la symétrie nominale de la surface. Les facettes parallèles à la surface ont une forme pentagonale sur la surface de symétrie cinq et rectangulaire sur celle de symétrie deux. Les autres facettes sont aisément indexables à partir du groupe  $\overline{53}m$  de l'icosaèdre. Un exemple est montré dans les figures Figure IV-14b et Figure IV-15b.
- ✓ Les facettes de symétrie pentagonale sont généralement beaucoup plus étendues que celles de symétrie deux et trois. Ce phénomène devient de plus en plus évident pour des temps de recuit plus importants. On peut voir cet effet sur la Figure IV-16, qui montre une surface de symétrie cinq presque entièrement facettée après 46 heures de recuit à 1030K.

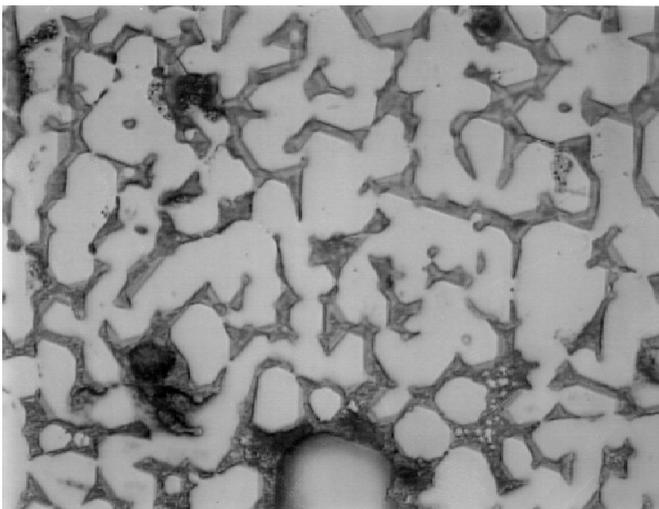


Figure IV-16 : Après de long recuits (46 heures) à très haute température (environ 1000 Kelvin) presque toute la surface est facettée. Images de microscopie optique avec un grossissement de 500 fois. Les zones homogènes sont les facettes de symétrie cinq. Elles couvrent l'essentiel de la surface. A la précision de la microscopie, elles sont à la même côte.

## IV.D.2] DIFFUSION OU EVAPORATION

Nous nous intéressons aux mécanismes qui règlent la formation et l'évolution de ces trous, caractéristiques de la morphologie à grande échelle du quasicristal recuit à haute température.

Il faut tout d'abord rappeler que sur des échantillons recuits à plus basse température, sans être bombardés, on n'avait observé aucune sorte d'évolution morphologique. On croit donc que la désoxydation spontanée de la surface à haute température (Voir Chapitre III) joue un rôle fondamental dans ce processus. A ce point, deux phénomènes peuvent entrer en compétition :

- ✓ La diffusion de surface devient très importante à haute température, et permet le transport de matière sur des grandes distances (plusieurs microns). Dans ce cadre, le développement des grandes facettes de plusieurs microns de large est à mettre en relation avec une forme de la surface plus stable et favorable du point de vue énergétique. Notamment la plus grande extension des facettes pentagonales par rapport à celles de symétrie deux et trois serait un indice de la plus faible énergie de formation pour les surfaces de symétrie cinq. Cette hypothèse trouve une confirmation dans les mesures de LEED, qui suggèrent l'apparition de facettes de symétrie pentagonale sur des échantillons de surface nominale 'deux' (Z. Shen *et al.* [21]), ou bien, sur des échantillons dont la surface est très désorientée par rapport à l'axe cristallographique (jusqu'à 6 degrés).
- ✓ La deuxième hypothèse consiste à dire que les trous se forment à cause de l'évaporation du quasicristal à haute température. Cette hypothèse repose sur le fait que la transformation a lieu à partir de 1000K, température à laquelle on a observé directement l'évaporation. De plus la surface apparaît très désordonnée à grande échelle, ce qui serait consistant avec un phénomène hors d'équilibre comme la sublimation sous vide.

Dans ce deuxième cas, on peut s'imaginer, à partir des observations des images SEM, un mécanisme de transformation de la surface en deux étapes. Tout d'abord l'oxyde s'évapore et seulement ensuite l'évaporation du quasicristal démarre aux endroits où la surface est propre. De cette manière on explique comment des trous isolés peuvent se former et s'agrandir jusqu'à la taille de plusieurs microns.

Comme nous l'avons déjà remarqué précédemment les facettes de symétrie pentagonale apparaissent toujours plus grandes que celles de symétrie deux et trois. De même les trous sur la surface cinq ont tendance à s'élargir, tandis, sur la surface de symétrie deux, les trous se creusent

de plus en plus, avec une disparition progressive des facettes rectangulaires qui sont au fond de ces trous.

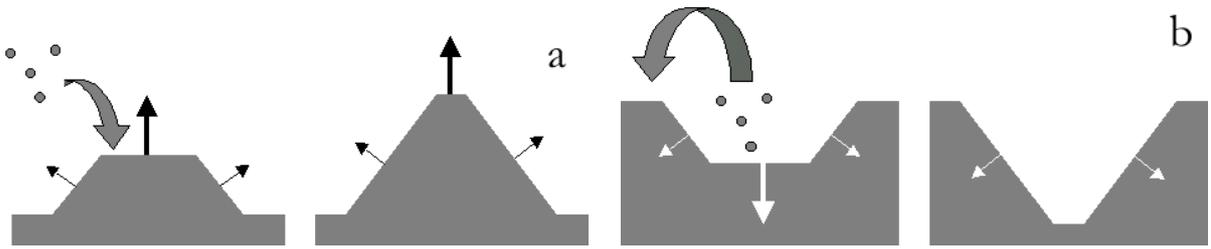


Figure IV-17 : (a) Pendant la croissance, ce sont les facettes de croissance plus lente dont la surface se développe le plus. Lors de la formation des trous par évaporation, ce sont les mêmes facettes qui ont une plus grande extension.

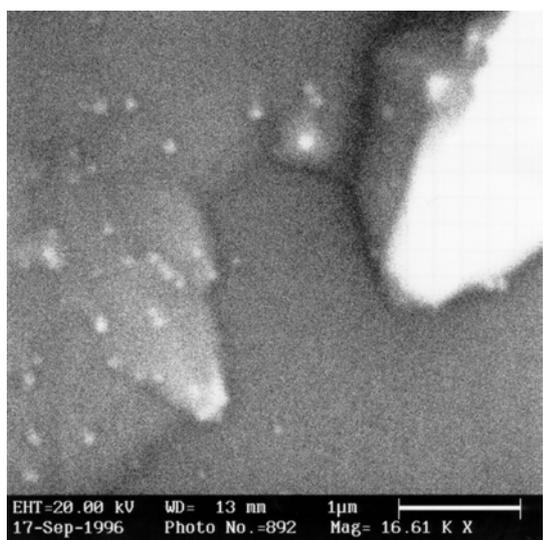
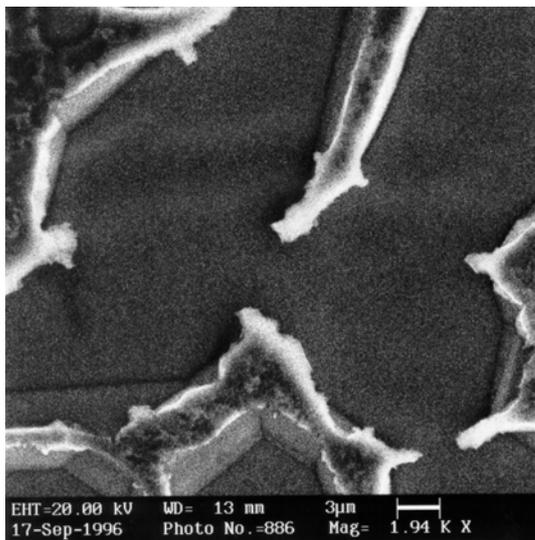
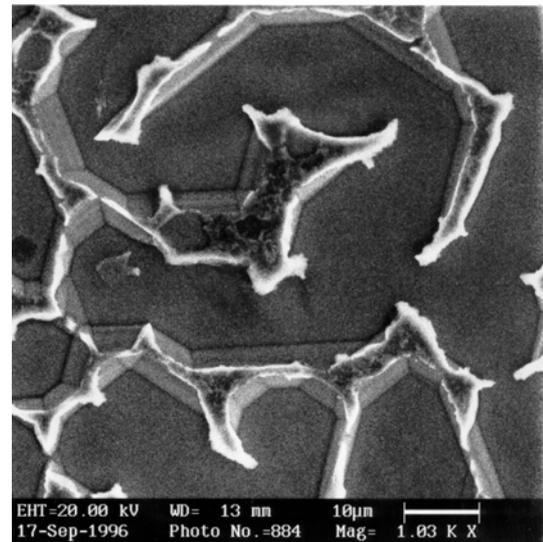
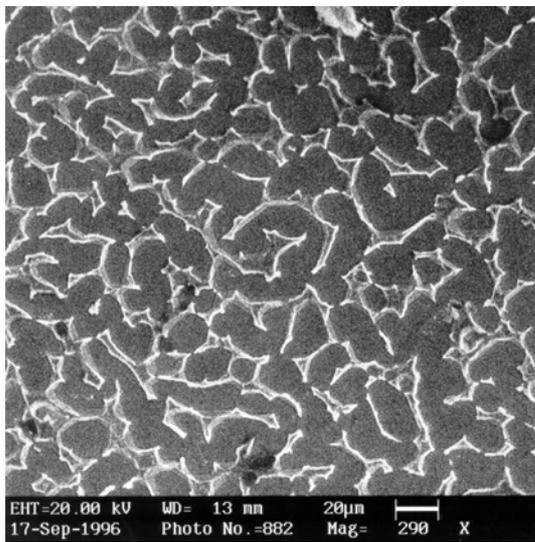


Figure IV-18 : Une surface de symétrie cinq, observée par microscopie électronique à balayage à différentes échelles, après recuit à 1030 K. Dans la dernière image, on voit le front d'avancement d'une facette, lorsque deux trous de profondeurs différentes se joignent.

Dans le but d'expliquer ce phénomène on peut faire référence aux mécanismes de croissance des cristaux. Comme le montre le schéma en Figure IV-17.a ce sont les facettes dont la vitesse de croissance est la plus grande, qui disparaissent les premières. Dans la croissance des quasicristaux icosaédriques, ce sont les faces de symétrie pentagonale qui se développent largement. La formation des trous est un phénomène qui peut se comparer à la croissance. On peut le schématiser comme sur la Figure IV-17.b. Cette observation est satisfaisante si l'on rappelle que des faces denses sont perpendiculaires aux axes de symétrie cinq.

Lorsque le traitement thermique devient suffisamment long, les trous sur la surface de symétrie pentagonale, s'agrandissant se joignent et donnent lieu à des grandes zones très plates, comme le montrent les images SEM en Figure IV-18. Dans ces images, on voit clairement qu'à l'endroit de la cassure de la lisière entre deux trous, il reste une marche, signe que les deux trous n'avaient pas la même profondeur. Puisque nous avons rarement rencontré ce type de structure en marche à l'intérieur des grandes facettes, on a tendance à croire que l'évaporation se fait principalement par détachement des atomes en bord de marche. Dans le cas illustré dans l'image Figure IV-18 la disparition de la marche aurait été arrêtée au moment du refroidissement de l'échantillon.

#### IV.D.3] MORPHOLOGIE DES ZONES FACETTEES

La microscopie électronique à balayage, couplée aux observations en optique, nous renseigne sur la morphologie générale de la surface.

On s'intéresse maintenant à l'aspect local de la morphologie, à l'intérieur des facettes décrites ci dessus. La microscopie à force atomique, qui permet de caractériser ces facettes jusqu'à l'échelle du nanomètre, montre des structures en marches et terrasses sur des facettes pentagonales, parallèles à une surface de symétrie cinq. Ces marches dont la hauteur est comprise entre quelques Angström et un micron, atteignent des longueurs supérieures au micron.

La Figure IV-19 en est un exemple : la surface est extrêmement plate, avec un dénivelé total inférieur à 100 Angström, sur une zone imagée de  $0.8\mu\text{m} \times 0.8\mu\text{m}$ . On observe ici plusieurs marches, toutes descendantes et rectilignes sur près de un micron. Après une analyse en détail du profil de la surface (Figure IV-19.b) on s'aperçoit que ces marches ont une hauteur comprise entre quelques Angström et deux nanomètres, et que la rugosité des terrasses est très petite, comparée à la hauteur des marches. On trouve donc sur la surface d'un quasicristal l'équivalent de celle qui, pour un cristal, est définie comme une surface '*atomiquement plate*'. Ce résultat est à

comparer avec celui obtenu sur la surface recuite à une température inférieure à 850K, où la rugosité des terrasses est de deux ordres de grandeur plus importante.

Il est enfin intéressant de remarquer qu'une marche peut, dans certains cas, se diviser en deux marches plus petites: dans les deux images Figure IV-19.c et Figure IV-19.d, qui sont respectivement le tracé des marches de la Figure IV-19.a et sa représentation, on voit la marche A se partager en deux (A' et A'').

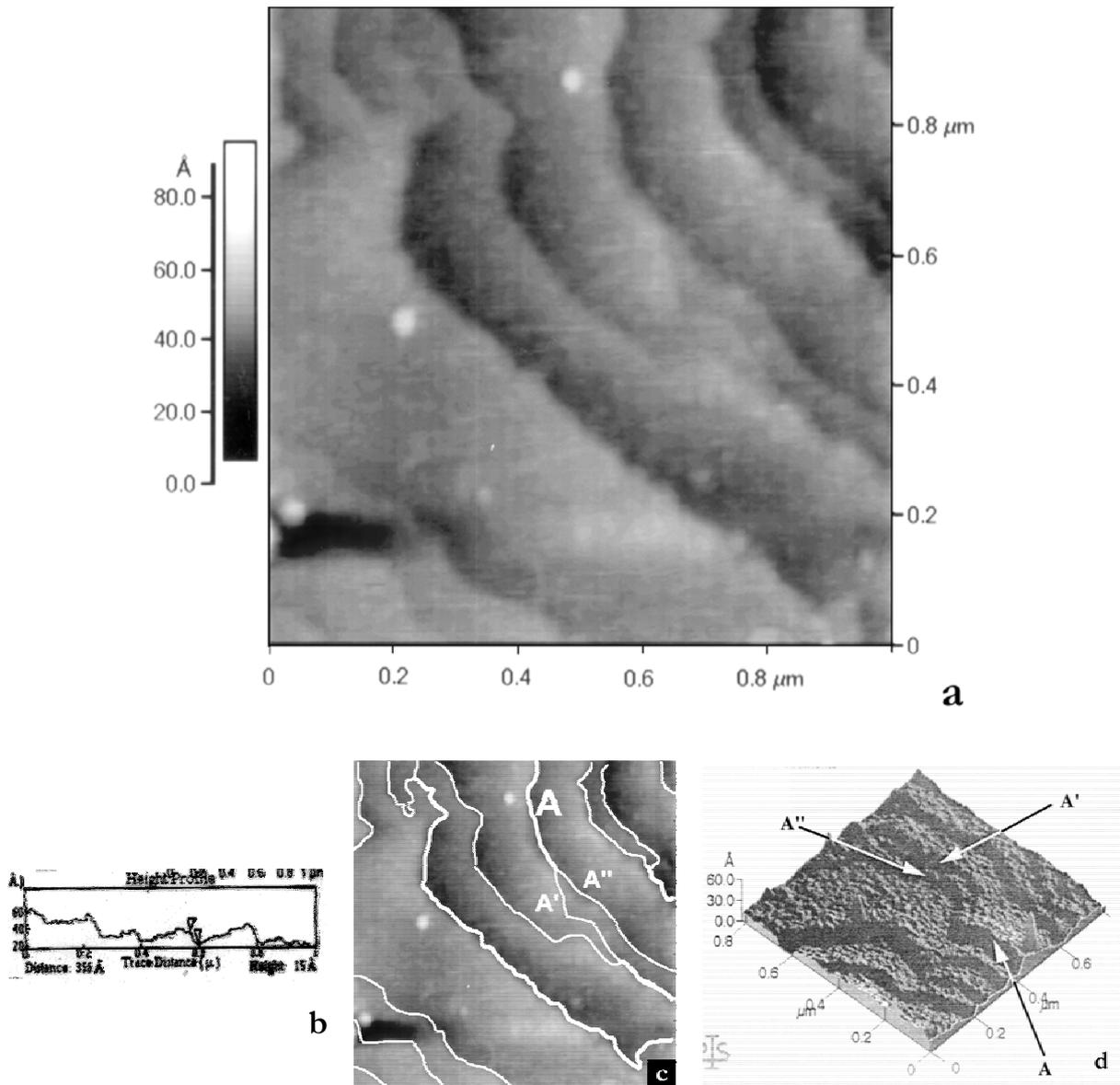


Figure IV-19 : La surface cinq du quasicristal après recuit à très haute température. (a) Image AFM  $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ . Série de marches descendantes, avec terrasses de grande extension. La hauteur des marches est de moins qu'un nanomètre (voir image b). Certaines marches peuvent se dédoubler (images c et d).

## IV.E – CONCLUSION

Les résultats présentés dans le présent chapitre peuvent se résumer essentiellement en deux points :

- ✓ La surface bombardée et recuite à 800K, observée par microscopie AFM, montre une structure en marches et terrasses à l'échelle du micron. Les marches, de hauteur comprise entre 10 et 100 nanomètres, présentent une structure complexe et elles ne sont jamais rectilignes. A plus petite échelle, la morphologie des terrasses est essentiellement dominée par une structure en clusters, dont l'extension latérale est d'environ 5-10 nanomètres. Les observations de microscopie à effet tunnel dévoilent la présence d'une deuxième famille d'agrégats de taille nanométrique.
- ✓ Après recuit à plus de 1000K, on observe un changement radical de la morphologie. La surface s'organise aussi en marches et terrasses, mais avec une hauteur de marches qui peut être ici de moins qu'un nanomètre. On note aussi que les agrégats observés sur les terrasses ont complètement disparu. La rugosité à l'intérieur d'une même terrasse est bien moindre que la hauteur de la plus petite des marches.

Ce dernier résultat demande une réflexion supplémentaire : les mesures présentées dans le paragraphe III.A.4 indiquent qu'à haute température (950-1100 K), on amorce un processus d'évaporation préférentielle du manganèse. De plus, après refroidissement *rapide* les expériences XPS donnent une composition de la surface loin de celle du quasicristal ( $Al_{50}Pd_{49}Mn_1$ ) et le LEED montre un cliché de diffraction de symétrie pseudo-décagonale.

S'agit-il, alors, de la surface du quasicristal que l'on observe après recuit à haute température ?

Pour essayer de répondre à cette question on s'appuie sur les considérations suivantes :

- ✓ La composition chimique, mesurée par XPS durant le recuit à haute température, est celle du quasicristal massif, avec un pic  $2p_{3/2}$  du manganèse étroit et symétrique. Seulement après refroidissement on observe un changement de la composition.
- ✓ En diffraction d'électrons lents, on obtient un cliché de symétrie dix après recuit à haute température. Pourtant il suffit de chauffer longtemps l'échantillon à température intermédiaire (700K-900K) pour récupérer le cliché de symétrie cinq du quasicristal. Le recuit de 46 heures à 1030K, qui a produit les surfaces montrées dans la section D de ce chapitre, a été suivi par une descente lente en température (plusieurs heures).

Il est donc raisonnable de penser que cette descente lente de la température permet de recuire l'échantillon à une température intermédiaire (700-950K), à laquelle la diffusion est assez activée pour permettre les échanges de matière entre le volume et la surface. Cela permettrait de garder, à la surface, la stœchiométrie nominale du quasicristal et, par conséquent, de récupérer la structure quasicristalline jusqu'à la surface.

Finalement, on peut conclure que les observations de microscopie en champ proche confirment et complètent, avec une vision dans l'espace direct, les résultats issus de la diffraction des rayons X, qui avaient montré l'évolution après recuit à 900K vers une surface plate.

#### IV.F – BIBLIOGRAPHIE

- 
- [1] M. W. Heinzig, O. L. Warren, Z. Shen, C. J. Jenks, T. A. Lograsso, P. A. Thiel  
« LEED investigation of a cubic AlPdMn (110) alloy »  
MRS Proceeding (Boston Fall Meeting 1998) 251-261
- [2] B. Boliger, M Erbudak, D. D. Vvedensky and A. R. Kortan  
« Decagonal Epilayers on the Icosahedral Quasicrystal AlPdMn »  
Phys. Rev. Lett. 82, 4 (1999) 763-766
- [3] D. Naumovič, P. Aebi, C. Beeli, L. Schlapbach  
« Temperature-induced phase transition observed at a fivefold icosahedral quasicrystalline AlPdMn surface »  
Surf. Sci. 433-435 (1999) 302-306
- [4] D. Naumovič, P. Aebi, C. Beeli, L. Schlapbach  
« Temperature-Induced phase transition observed at Five-fold Icosahedral Quasicrystalline AlPdMn Surface »  
Proceeding of IVC-4, IC SS-10 Conference, Birmingham, Sept. 1998
- [5] C. J. Jenks  
Communication Privée
- [6] J. Alvarez, Y. Calvayrac, J. L. Joulaud and M. J. Capitan  
« Characterization of the five-fold plane surface of an  $Al_{70.4}Pd_{21.4}Mn_{8.2}$  quasi-crystal by means of surface X-ray diffraction »  
Surf. Sci. 423 (1999) L251-L257

- [7] T. Schaub  
« Untersuchung nichtperiodischer Oberflächen im Ultrahochvakuum mittels Rastertunnelmikroskopie »  
Ph.D. Thesis (Basel, 1994)
- [8] J. Ledieu, A.W. Munz, T.M. Parker, R. McGrath, R.D. Diehl, D.W. Delaney and T.A. Lograsso  
« Structural study of the five-fold surface of the  $\text{Al}_{70}\text{Pd}_{21}\text{Mn}$ , quasicrystal »  
Surf. Sci. 433-435 (1999) 666-671
- [9] J. Chevrier, G. Cappello, F. Comin and J. P. Palmari  
« Observation of surface transformations on the quasicrystal AlPdMn »  
Invited talk at the Conference “New Horizons in Quasicrystals”, Ames Iowa 1996
- [10] F. Schmithüsen  
« Caractérisation par spectroscopie (Auger, XPS) de la surface 5 du quasicristal AlPdMn »  
Diplomarbeit (Grenoble, 1998)
- [11] D. P. Woodruff and T. A. Delchar  
« Modern techniques of surface science »  
Cambridge University Press, second edition (1994) 7-8
- [12] C. J. Jenks, D. W. Delaney, T. E. Bloomer, T. A. Lograsso, S.-L. Chang, Z. Shen, C.-M. Zhang, P. A. Thiel  
« Preparation of well defined sample of AlPdMn quasicrystals for surface studies »  
Appl. Surf Sci. 103, 4 (1996) 485-93
- [13] Z. Shen, M. J. Kramer, C. J. Jenks, A. I. Goldman, T. A. Lograsso, D. W. Delaney, M. Heinzig, R. Raberg, P. A. Thiel  
« Crystalline surface structure induced by ion sputtering of Al-rich icosahedral quasicrystal »  
Phys Rev. B 58, 15 (1998) 9961-9971
- [14] M. Kalff, P.S. Smilauer, G. Comsa and T. Michely  
« No coarsening in Pt(111) homoepitaxy »  
Surface Science 426, 3 (1999) L447-L453
- [15] A. Stierle *et al.*  
*Communication privée*
- [16] M. Boudard, M. de Boissieu, C. Janot, G. Heger, C. Beeli, H. U. Nissen, H. Vincent, R. Ibberson, M. Audier and J. M. Dubois  
« Neutron and x-ray single-crystal study of the AlPdMn icosahedral phase »  
J. Phys. Cond. Matt. 4 (1992) 10149-10168
- [17] T. M. Schaub, D. E. Bürgler, C. M. Schmidt, H.-J. Güntherodt  
« Investigation of non-Crystalline surfaces by scanning tunneling microscopy »

- J. of Non-Crystalline Solid 205-207 (1996) 748-754
- [18] T. M. Schaub, D. E. Bürgler, H.-J. Güntherodt, J. B. Suck, M. Audier  
« The surface structure of icosahedral  $\text{Al}_{68}\text{Pd}_{23}\text{Mn}_9$ , measured by STM and LEED »  
Appl. Phys A 61, 491-501 (1995) 491-501
- [19] T. M. Schaub, D. E. Bürgler, H.-J. Güntherodt, J. B. Suck  
« Investigation of the icosahedral quasicrystal  $\text{Al}_{68}\text{Pd}_{23}\text{Mn}_9$ , by LEED and STM »  
Phys. B 96 (1994) 93-96
- [20] E. Reinier, L. Mancini, J. Gastaldi, N. Baluc, J. Haertwig, J. Baruchel  
« Complementary observations of defects in quasicrystals by X-ray topography and electron microscopy »  
Physica B 253 (1998) 61-67
- [21] Z. Shen, C. J. Jenks, J. Anderegg, D. W. Delaney, T. A. Lograsso, P. A. Thiel and A. I. Goldman  
« Structure and Stability of the Twofold Surface of Icosahedral Al-Pd-Mn by Low-Energy Electron Diffraction and X-Ray Photoemission Spectroscopy »  
Phys. Rev. Lett. 78,6 (1997), pag 1050-1053



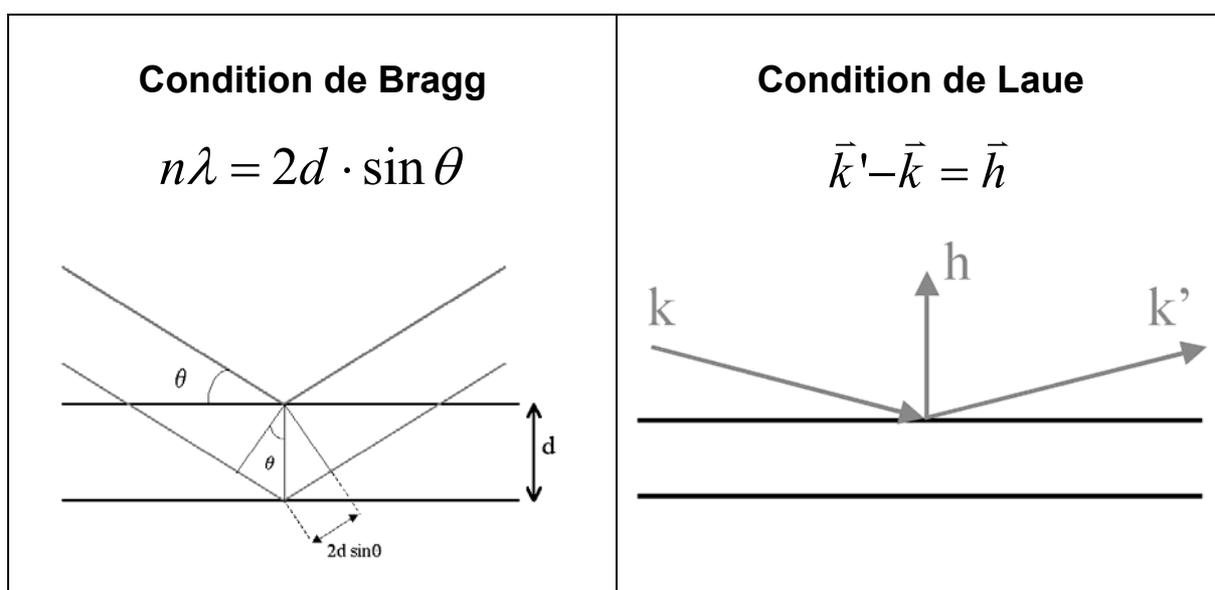
# V – ETABLISSEMENT D'UNE ONDE STATIONNAIRE DANS UN QUASICRISTAL

## V.A – INTRODUCTION

### V.A.1] THEORIE DYNAMIQUE DE LA DIFFRACTION

Dans ce chapitre on se propose de discuter le problème de la propagation des ondes électromagnétiques dans un milieu quasipériodique, essentiellement en relation avec les expériences de génération d'ondes stationnaires dans un quasicristal. Avant de présenter et de discuter ces expériences on donnera les arguments nécessaires à la compréhension des outils de base de la théorie dynamique de la diffraction

On rappelle tout d'abord que l'approche cinématique à la diffraction est basée essentiellement sur la relation de Bragg, qui nous donne la condition pour qu'une famille de plans cristallographiques, espacés d'une distance  $d$ , réfléchisse un faisceau de rayons X de longueur d'onde  $\lambda$ .



$\theta$  est l'angle entre les plans de diffraction et le faisceau de rayons X incident.

On peut aussi exprimer la relation de diffraction avec la relation de Laue : la différence entre le vecteur d'onde du faisceau réfléchi  $\mathbf{k}'$  et celui du faisceau incident  $\mathbf{k}$  est égale à un vecteur du réseau réciproque  $\mathbf{h}$ .

Avec cette approche, la théorie cinématique traite le phénomène de la diffraction comme un processus à un seul photon, qui interagit une seule fois avec le cristal. Cette théorie néglige en fait tous les phénomènes d'interférence entre photons, d'absorption et de diffraction multiple.

La théorie dynamique par contre s'intéresse à la propagation du champ électromagnétique dans la matière, à partir de la solution des équations de Maxwell dans un milieu de densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$  modulée dans l'espace. L'intérêt de cette théorie est qu'elle tient compte de tous les phénomènes de diffusion multiple et d'absorption, en permettant ainsi de reconstruire la distribution du champ électromagnétique à l'intérieur du cristal.

Dans la suite du paragraphe, on présentera les idées clefs pour résoudre les équations de Maxwell dans la matière. On se servira d'arguments heuristiques, dans le but de trouver les relations qui relient l'intensité et la phase d'un faisceau de rayons X diffracté par un cristal à celles du faisceau incident. On peut trouver un traitement rigoureux de la théorie dynamique de la diffraction dans le « Theory of X-Ray diffraction in Crystals » de W.H. Zachariasen [1].

Pour déterminer l'évolution du champ électromagnétique dans la matière on part des équations de Maxwell

$$(V-1) \quad \vec{\nabla} \wedge \vec{E} = -\mu_0 \frac{\partial \vec{H}}{\partial t}$$

$$(V-2) \quad \vec{\nabla} \wedge \vec{H} = \frac{\partial \vec{D}}{\partial t}$$

$$(V-3) \quad \vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0$$

$$(V-4) \quad \vec{\nabla} \cdot \vec{D} = 0$$

$$(V-5) \quad \vec{D} = \epsilon \vec{E}$$

$$(V-6) \quad \vec{B} = \mu \vec{H}$$

et on les couple de manière à se ramener à une seule équation différentielle de deuxième ordre, dont on connaît la solution.

Pour les rayons X, avec des énergies de l'ordre de 1 à 10 keV, la constante diélectrique de la matière  $\varepsilon$  diffère très peu de celle du vide  $\varepsilon_0$  ( $\Delta\varepsilon/\varepsilon_0 \sim 10^{-5}-10^{-7}$ ). On peut l'exprimer en fonction de la susceptibilité  $\chi=(\varepsilon-\varepsilon_0)/\varepsilon_0$ . Par conséquent on écrit la constante diélectrique  $\varepsilon$  sous la forme :

$$(V-7) \quad \varepsilon = \varepsilon_0(1+\chi)$$

Nous pouvons éliminer le champ magnétique des équations de Maxwell en couplant l'équation (V-1) avec l'équation (V-3), et nous ramener à l'équation d'onde du champ électrique dans la matière, en utilisant le fait que  $\mu_0\varepsilon_0=1/c^2$

$$(V-8) \quad \nabla^2 \bar{E}(\vec{r}, t) + \frac{1}{c^2} (1 + \chi) \frac{\partial^2}{\partial t^2} \bar{E}(\vec{r}, t) = 0$$

Il faut préciser que dans le domaine des rayons X la susceptibilité  $\chi$  est proportionnelle à la densité électronique en absence d'absorption

$$(V-9) \quad \chi(\vec{r}, \omega) = -\frac{e^2 c}{\varepsilon_0 m} \frac{\rho(r)}{\omega^2}$$

Aussi la modulation de  $\chi(\mathbf{r})$  a une périodicité du même ordre de grandeur que la longueur d'onde des rayons X (environ 1.2 Angström à une énergie de 10 keV). Il n'est donc pas possible de négliger la variation spatiale de la susceptibilité, comme l'on fait, bien sûr, en optique. Par contre,  $\chi$  ne dépendant pas du temps, on peut écrire la solution de l'équation (V-8) sous la forme  $E(\mathbf{r}, t) = E(\mathbf{r})e^{-i\omega t}$ , et donc :

$$(V-10) \quad \frac{\partial^2}{\partial t^2} \bar{E}(\vec{r}, t) = -\omega^2 \bar{E}(\vec{r})e^{-i\omega t} = -\omega^2 \bar{E}(\vec{r}, \omega)$$

et puisque  $\omega=2\pi K_0 c$  ( $\mathbf{K}_0$  étant le vecteur d'onde dans le vide) on réécrit (V-8) :

$$(V-11) \quad \nabla^2 \bar{E}(\vec{r}, \omega) + 4\pi^2 K_0^2 [1 + \chi(\vec{r}, \omega)] \bar{E}(\vec{r}, \omega) = 0$$

On s'est finalement ramené à un type d'équation bien connue, qui décrit la propagation de l'onde électromagnétique dans un milieu de susceptibilité  $\chi(\mathbf{r}, \omega)$ . On peut noter que ce résultat est analogue à l'équation de Schrödinger.

$$(V-12) \quad \nabla^2 \psi(\vec{r}) + \frac{2m}{\hbar^2} [E - V(\vec{r})] \psi(\vec{r}) = 0$$

Il s'agit alors de l'équation d'onde d'un champ scalaire, à l'inverse du champ électromagnétique qui est vectoriel. En pratique, cela introduit une polarisation. Les formes des équations (V-11) et (V-12) sont immédiatement données par l'application du théorème de Bloch dans le cas de la propagation des ondes dans un milieu périodique :

$$(V-13) \quad \psi_{\vec{k}_0} = e^{-i\vec{k}_0 \cdot \vec{r}} \sum_{\vec{h}} C_{\vec{h}} e^{-i\vec{h} \cdot \vec{r}}$$

La sommation dans l'équation (V-13) porte, bien sûr, uniquement sur les vecteurs  $\mathbf{h}$  du réseau réciproque. C'est le point central du théorème de Bloch.

De la même manière, les solutions de (V-11) s'expriment comme une onde plane modulée par une fonction qui a la même périodicité du réseau

$$(V-14) \quad \vec{E}_{\vec{k}_0} = e^{-i\vec{k}_0 \cdot \vec{r}} \sum_{\vec{h}} \vec{E}_{\vec{h}} e^{-i\vec{h} \cdot \vec{r}}$$

où les coefficients scalaires  $C_{\vec{h}}$  de (V-13) sont substitués par les vecteurs  $\vec{E}_{\vec{h}}$  conformément à la nature vectorielle du champ électrique. L'identité de traitement entre les électrons et les photons permet d'étendre rapidement les concepts familiers de la physique des solides aux rayons X. De fait l'analogie avec les électrons permet d'introduire le concept de gap photonique. On sait que en bord de zone de Brillouin on trouve l'ouverture d'un gap pour les électrons, ce qui revient à dire que pour certaines valeurs de l'énergie des électrons (énergie dans le gap) l'équation de Schrödinger n'a pas de solutions. De la même manière dans un cristal périodique les équations de Maxwell n'ont pas de solutions qui se propagent pour des vecteurs d'onde que satisfont la condition  $2\vec{h} \cdot \vec{k} = |\vec{h}|^2$ . Il s'agit bien sûr de la condition de Bragg. Dans ce cas, on réduit les sommes à deux termes :

$$(V-15) \quad \vec{E}(\vec{r}) = e^{-i\vec{k}_0 \cdot \vec{r}} \left[ \vec{E}_0 + \vec{E}_{\vec{h}} e^{-i\vec{h} \cdot \vec{r}} \right] = \vec{E}_0 e^{-i\vec{k}_0 \cdot \vec{r}} + \vec{E}_{\vec{h}} e^{-i(\vec{k}_0 + \vec{h}) \cdot \vec{r}}$$

Pour ce vecteur d'onde  $\vec{k}_0$ , la solution est une onde stationnaire. L'énergie ne se propage pas dans le cristal. Il n'y a pas d'absorption dans cette théorie, mais seulement réflexion en position de Bragg.

Autrement dit, lorsque cette condition est satisfaite, les seules solutions possibles sont des solutions stationnaires donc le faisceau incident est réfléchi. Il s'agit d'une autre approche au phénomène de la diffraction.

Maintenant que nous avons exprimé la solution générale de l'équation (V-11) comme combinaison linéaire de fonctions périodiques indépendantes, nous pouvons la réintroduire dans l'équation même pour en déterminer les coefficients  $\vec{E}_{\vec{h}}$ . Cela nous donne un système linéaire d'équations algébriques qui relie chaque composante de Fourier du champ électrique au champ total.

$$(V-16) \quad \frac{h^2 - k_{\vec{h}}^2}{h^2} \vec{E}_{\vec{h}} = - \underbrace{\sum_{\vec{h}'} \chi_{\vec{h}-\vec{h}'} \vec{E}_{\vec{h}'}}_{\approx \text{Constant}}$$

où  $\chi(\vec{r})$  a été développé sur une somme de Fourier et  $\chi_{\vec{h}-\vec{h}'}$  en est la projection sur le vecteur  $\vec{h}-\vec{h}'$  du réseau réciproque.

Le système (V-16), très compliqué dans le cas général, se simplifie lorsqu'il existe un seul  $\vec{h}$  (que nous écrirons  $\vec{m}$  pour le reconnaître) pour lequel la condition  $\vec{m}^2 \sim \vec{k}_m^2$  (condition de Bragg) est satisfaite. On remarque en fait que la conservation de l'énergie totale impose que le membre de droite de l'équation (V-16) soit presque constant dans la limite de l'absorption faible. Donc pour  $k_{\vec{h}}^2 \neq h^2$   $\vec{E}_{\vec{h}}$  est fini, tandis que  $\vec{E}_{\vec{m}}$  diverge pour compenser le terme  $\vec{m}^2 \sim \vec{k}_m^2 \sim 0$ . Nous voyons que, en condition de Bragg, toutes les composantes  $\vec{E}_{\vec{h}}$  sont négligeables, sauf celles dont le vecteur d'onde se trouve sur la sphère d'Ewald. Le système (V-16) peut alors s'écrire plus simplement comme

$$(V-17) \quad \begin{cases} \frac{m^2 - k_m^2}{m^2} \vec{E}_m = -\chi_m \vec{E}_0 \\ \frac{m^2 - k_0^2}{m^2} \vec{E}_0 = -\chi_0 \vec{E}_m \end{cases}$$

On parle alors d'approximation à deux ondes, car nous avons négligé toutes les composantes de Fourier du champ électrique, sauf les termes dominants. Pour reprendre l'analogie avec l'équation de Schrödinger, l'approximation à deux ondes est équivalente à l'approximation de l'électron presque libre en bord de zone de Brillouin.

A partir de l'équation (V-17) il est possible d'obtenir les relations explicites qui relient les deux composantes du champ électrique  $\mathbf{E}_\rho(\mathbf{r},\omega)$  à  $\mathbf{E}_m(\mathbf{r},\omega)$ . Le développement rigoureux et détaillé de ce calcul est développé par Batterman (1964) [2]. On donnera ici directement le résultat pour le cas de Bragg en réflexion symétrique.

$$(V-18) \quad \bar{E}_{\bar{m}} = -\bar{E}_0 \left( \frac{\chi_m}{\chi_{\bar{m}}} \right)^{1/2} \left[ \eta \pm (\eta^2 - 1)^{1/2} \right]$$

où le paramètre sans dimension  $\eta$  est lié à l'angle de diffraction  $\theta$  par la relation :

$$(V-19) \quad \eta(\theta) = -\frac{(\theta - \theta_B) \sin 2\theta_B + \chi_0}{|\chi_m \chi_{\bar{m}}|^{1/2}} \quad (\theta_B : \text{angle de Bragg})$$

Cette expression approximée est valable dans tous les cas, sauf en incidence normale ( $\theta_B=90^\circ$ ), où elle est remplacée par la relation suivante:

$$(V-20) \quad \eta(\theta) = -\frac{(\theta - \theta_B)^2 \sin^2 \theta_B + \chi_0}{|\chi_m \chi_{\bar{m}}|^{1/2}}$$

Nous avons alors accès à l'intensité  $I$  du faisceau réfléchi ainsi qu'à son déphasage  $\phi$  par rapport au faisceau incident :

$$(V-21) \quad \left\{ \begin{array}{l} I = |\bar{E}_m|^2 = |\bar{E}_0|^2 \left| \frac{\chi_m}{\chi_{\bar{m}}} \right| \left| \eta \pm (\eta^2 - 1)^{1/2} \right|^2 \\ e^{i\phi} = \frac{\bar{E}_m / |\bar{E}_m|}{\bar{E}_0 / |\bar{E}_0|} \end{array} \right.$$

L'analogie avec les électrons presque libres et l'utilisation du théorème de Bloch nous ont permis d'obtenir rapidement le résultat (V-21). Ce résultat est celui dont nous avons besoin pour comprendre et analyser les expériences utilisant la génération d'ondes stationnaires. Ces expériences sont basées sur la modulation spatiale du champ électromagnétique à l'échelle atomique. Cette modulation est due à l'interférence entre les deux composantes  $E_0$  et  $E_m$  du champ à l'intérieur du cristal. Nous pouvons alors considérer la réponse des processus d'absorption (et des effets induits, comme la fluorescence et la photoémission) à cette modulation spatiale. De plus cette modulation peut se contrôler à partir de la relation de phase qui existe entre le faisceau incident et le faisceau diffracté, et qui est explicité par les équations (V-21).

Le plus souvent les présentations de la théorie dynamique de la diffraction insistent sur la construction d'Ewald et sur l'effet de la réfraction. On trouve cette démarche chez Authier [3] et dans le cours *Hercules* de M. Schlenker [4]. Dans le contexte de la génération d'ondes stationnaires, la description de ces constructions géométriques, dont la présentation claire est un peu longue et délicate, ne nous semble pas nécessaire.

#### V.A.2] EXEMPLE D'UTILISATION DE LA THEORIE DYNAMIQUE DE LA DIFFRACTION

A partir de là on dispose d'une théorie opérationnelle et on peut alors immédiatement calculer, à titre d'exemple, la *rocking curve* de la réflexion (111) du silicium dans le cadre de la théorie dynamique de la diffraction. Cet exemple sera d'ailleurs très utile par la suite, car c'est cette réflexion du silicium qui a été utilisée pour monochromatiser les rayons X dans les expériences de génération d'ondes stationnaires.

Insistons sur le fait qu'un monochromateur est caractérisé par sa bande passante. En position de Bragg pour une énergie  $E_B$ , il laisse passer des photons d'énergie  $E_B$  à  $\Delta E$  près.  $\Delta E$  se calcule nécessairement dans le cadre de cette théorie. Nous verrons par la suite que cela peut représenter un problème expérimental, critique pour les mesures de génération d'ondes stationnaires en incidence normale, qui nécessitent des monochromateurs à haute résolution ( $\Delta E/E < 10^{-4}-10^{-5}$ ).

Les équations (V-21) permettent en fait de calculer en chaque point de la *rocking curve*, l'intensité du faisceau diffracté par rapport à celle du faisceau incident, et leurs déphasages, à condition de connaître  $\chi_0$ ,  $\chi_{111}$  et l'angle de Bragg  $\theta_B$ . Une fois choisie la longueur d'onde  $\lambda$

l'angle de Bragg est automatiquement connu : pour  $\lambda = 4.3074 \text{ \AA}$ , l'angle de Bragg de la (111) du silicium est de  $43.3^\circ$ .

La relation qui lie  $\chi_b$  [3] [1] au facteur de structure  $F_b$  est:

$$(V-22) \quad \chi_h = -\Gamma F_h = -\frac{r_e \lambda^2}{\pi V} F_h$$

avec  $r_e$  (rayon classique de l'électron) =  $2.818 \cdot 10^{-5} \text{ \AA}$  et  $V$  (volume de la maille du silicium) =  $160,1 \text{ \AA}^3$ . On doit alors calculer seulement  $F_0$  et  $F_{111}$  pour la structure de silicium, à partir de la définition  $F_b = \sum_j f_j e^{2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_j}$ , où  $f_j = f_j^0 + f_j' + i f_j''$  est le facteur de forme du j-ème atome de la maille du cristal. La partie réelle du facteur de forme est liée à la diffusion des photons de la part de l'atome [5] [6], et la partie imaginaire  $f''$  est, par contre, proportionnelle au coefficient d'absorption  $\mu(E)$ , et par conséquent elle dépend aussi de l'énergie des rayons X utilisés. Pour le silicium, à  $2.878 \text{ keV}$  ( $\lambda = 4.308 \text{ \AA}$ ),  $f_0 + f' = 10.678$  et  $f'' = 2.102$

Nous avons alors:

$$(V-23) \quad \begin{cases} \chi_0 = -\Gamma F_0 = -\Gamma 8(f_0 + f' + i f'') = 1.1728 \cdot 10^{-4} + 1.727 \cdot 10^{-5} i \\ \chi_{111} = -\Gamma F_{111} = -\Gamma 4\sqrt{2}(f_0 + f' + i f'') = 6.208 \cdot 10^{-5} + 1.212 \cdot 10^{-5} i \end{cases}$$

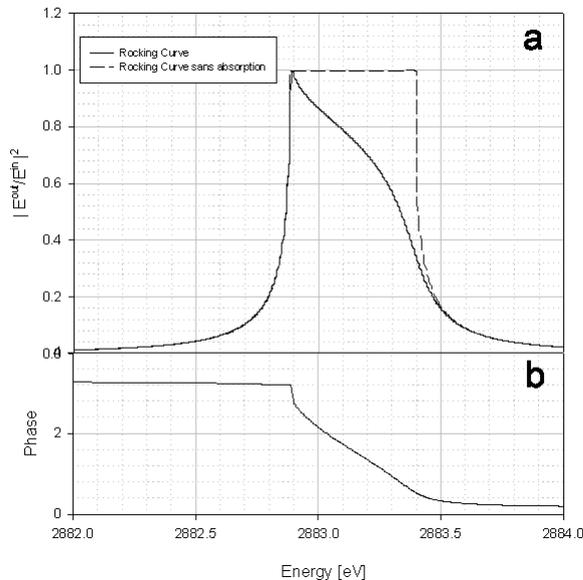


Figure V-1 : **a)** Calcul de la rocking curve de la réflexion (111) du silicium à partir des équations (V-21), pour une énergie de 2884 eV. La courbe en traits pointillés, qui représente la courbe de Darwin en l'absence d'absorption, a une largeur de 500 meV. La courbe en noir tient compte des phénomènes d'absorption. **b)** Evolution du déphasage entre le faisceau incident et le faisceau réfléchi au passage à travers du pic de diffraction. La phase passe de  $\pi$  à 0 de façon continue et presque linéaire.

Le résultat est donc montré dans la Figure V-1a : nous voyons la rocking curve (courbe de Darwin) de la raie (111) du silicium en trait noir, et en traits pointillés le résultat en l'absence d'absorption ( $f'' \approx 0$ ). On remarque immédiatement que cette courbe a une largeur finie, bien que l'on soit dans l'hypothèse du cristal parfait et infini. Le domaine de réflexion totale (en l'absence d'absorption) s'étend de  $\eta = -1$  à  $\eta = 1$ ,  $\eta$  étant le paramètre défini par les relations (V-19) et (V-20). On peut donc en déduire la largeur  $\Delta E$  (en énergie) de la courbe de Darwin, proportionnelle au facteur de structure  $F_h$  de la réflexion et à l'énergie (approximation valable dans les cas de diffraction symétrique). Cela est un des résultats les plus importants de la théorie dynamique de la diffraction, qui introduit une largeur caractéristique de la rocking curve, liée à une profondeur finie de pénétration des rayons X. Cette longueur de pénétration finie est essentiellement donnée par l'extinction due à la diffraction, et non à l'absorption, et elle persiste même dans le cas limite d'absorption nulle.

La deuxième remarque concerne le déphasage entre le faisceau incident et le faisceau diffracté, qui passe de manière continue de  $\pi$  à 0, à travers la rocking curve (Figure V-1b). Cette phase, qui bien sûr n'est pas mesurable par voie directe, est capitale dans le développement de la théorie des ondes stationnaires. De fait la coexistence des deux faisceaux, à l'intérieur du cristal, induit une modulation de l'intensité du champ électromagnétique, avec la même période des plans de diffraction, donc déterminée par le vecteur de diffusion excité. La connaissance de cette relation de phase permet de déterminer la position de la modulation, par rapport aux plans de diffraction. Il est intéressant de remarquer que la phase  $\phi$  change presque linéairement dans l'intervalle  $-1 < \eta < 1$ . Cela nous garantit une grande sensibilité au déplacement de l'onde stationnaire, dont on peut connaître la position avec une précision allant jusqu'au centième de la distance entre deux plans de diffraction. Cette précision, bien sûr, est limitée par la résolution instrumentale. Cela demande, dans certains cas, l'utilisation de monochromateurs à très haute résolution. Dans le cas du quasicristal, on le verra par la suite, la réflexion (111) du silicium s'est avérée être insuffisante, car la rocking curve de cette raie est plus large que celle du quasicristal même. Cet effet n'est bien sûr pas dû à une mauvaise qualité du monochromateur, mais essentiellement à la réflexion choisie, qui a une largeur intrinsèque de  $\Delta E/E$  d'environ  $10^{-4}$ . La théorie exposée dans ce chapitre nous permet de calculer cette largeur pour une réflexion quelconque du silicium. On remarque que le choix d'une réflexion de plus hauts indices de Miller serait plus favorable, au niveau de la résolution. La raie (333), par exemple, a une résolution relative  $\Delta E/E$  de  $10^{-5}$ , et la (555) permet

d'atteindre une résolution de près de  $10^6$  fois l'énergie. Le problème d'utiliser ce genre de monochromateur à haute résolution est leur instabilité intrinsèque : une réflexion dont la largeur est de quelques meV nécessite l'absence complète de contraintes (mécaniques et thermiques) sur le monochromateur, et une stabilisation en température de l'ordre du dixième de degré. Donc ces monochromateurs ne sont pas standard et ils sont utilisés exclusivement comme post monochromateur, car ils doivent être libre de toute charge thermique.

### V.A.3] LES ONDES STATIONNAIRES

Dans le paragraphe précédent nous avons donné les éléments de base de la théorie dynamique de la diffraction, qui nous serviront pour introduire la technique des ondes stationnaires (**X-Ray Standing Waves**). Cette technique, qui couple diffraction et spectroscopie, permet une spectroscopie résolue dans l'espace à l'échelle atomique[7]. Autrement dit grâce à cette technique il est possible de déterminer la position d'une espèce chimique choisie à l'intérieur de la maille d'un cristal.

Le principe à la base de cette technique est donc que, lorsque l'échantillon se trouve en position de diffraction, il y a coexistence de deux faisceaux de rayons X à l'intérieur du cristal : le faisceau incident et le faisceau diffracté. L'interférence entre les deux faisceaux induit une modulation stationnaire de l'intensité du champ électromagnétique dans l'échantillon.

On voit cela aisément à partir de l'équation (V-13),  $\vec{E}_{\vec{k}_0} = e^{-i(\vec{k}_0 \cdot \vec{r})} \sum_{\vec{h}} \vec{E}_{\vec{h}} e^{-i\vec{h} \cdot \vec{r}}$ , qui est la solution des équations de Maxwell dans un milieu périodique. Cette équation donne la distribution du champ électrique à l'intérieur du cristal ; son module au carré représente l'intensité du champ en fonction de la position :

$$(V-24) \quad I = \left| e^{-i\vec{k}_0 \cdot \vec{r}} \sum_{\vec{h}} \vec{E}_{\vec{h}} e^{-i\vec{h} \cdot \vec{r}} \right|^2 = \left| \sum_{\vec{h}} \vec{E}_{\vec{h}} e^{-i\vec{h} \cdot \vec{r}} \right|^2$$

Si le cristal se trouve en position de Bragg pour un seul point du réseau réciproque, l'approximation à deux ondes permet de réduire la somme à seulement deux termes :  $\vec{E}_0$  (le faisceau incident) et  $\vec{E}_m$  (le faisceau diffracté). On peut alors calculer l'intensité du champ électrique :

$$(V-25) \quad I = \left| \vec{E}_0 \right|^2 \left| e^{i\vec{k}_0 \cdot \vec{r}} + \sqrt{R} e^{i\vec{k}_m \cdot \vec{r} + \varphi} + \dots \right|^2 = \left| \vec{E}_0 \right|^2 \left[ 1 + R + 2\sqrt{R} \cos(\vec{m} \cdot \vec{r} + \varphi) \right]$$

où  $\mathbf{m}$  est le vecteur de diffusion,  $R = |E_m|^2 / |E_0|^2$  le rapport entre l'intensité du faisceau réfléchi et celle du faisceau incident, et  $\phi$  est le déphasage entre les deux faisceaux. On voit alors que l'intensité du champ électrique est égale à la somme de celle des deux faisceaux, plus un terme d'interférence modulé dans l'espace. On a bien une *Onde Stationnaire*, car ce terme ne dépend pas du temps.

Il est essentiel de remarquer que cette onde stationnaire a la même périodicité que le réseau de Bravais et qu'elle glisse d'une demi période quand la phase  $\phi$  change de  $\pi$  à  $0$  au passage du pic de diffraction. Dans la pratique, cela signifie qu'on sait contrôler la périodicité (choix du pic de diffraction) et la position (déphasage) de cette onde stationnaire, et que l'on peut en positionner les minima et les maxima à un endroit quelconque de la maille (Figure V-2).

Les phénomènes d'absorption (comme la photoémission) dépendant de l'intensité [9] locale du champ électrique, la présence de l'onde stationnaire induit une modulation spatiale de ces phénomènes. Les effets induits comme la fluorescence et l'effet Auger sont des sondes de la distribution inhomogène du champ électrique vis à vis des atomes. Ainsi on trouve une augmentation de l'absorption lorsque les ventres de l'onde stationnaire sont en correspondance avec les atomes, et une diminution si ces maxima sont entre les atomes.

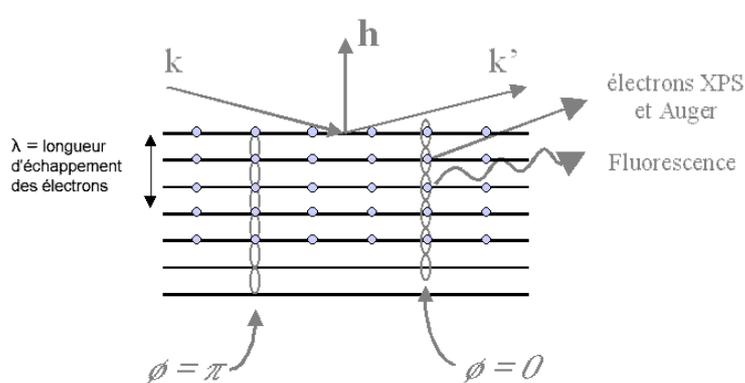


Figure V-2: En position de Bragg l'interférence du faisceau incident ( $k$ ) et du faisceau diffracté ( $k'$ ) induit une modulation de l'intensité du champ électrique dans le cristal. Cette modulation (XSW) se déplace d'une demi période lorsque le déphasage entre les deux faisceaux passe de  $\pi$  à  $0$ . Cela se traduit par une variation des phénomènes d'absorption, qui dépendent de l'intensité du champ.

L'intérêt des ondes stationnaires est qu'elles peuvent être utilisées comme sonde, chimiquement sélective, pour analyser la structure d'un solide : si l'on détecte la fluorescence d'une espèce chimique donnée en même temps qu'on déplace les ventres de l'onde stationnaire, on observe

une variation de l'intensité du signal. L'évolution du signal de fluorescence est donnée par la relation :

$$(V-26) \quad Y = \frac{I}{|E|^2} = \frac{C(E)}{N} \sum_N \left[ 1 + R + 2\sqrt{R} \cos(\vec{m} \cdot \vec{r}_N + \varphi) \right] = C(E) \left[ 1 + R + 2 \frac{\sqrt{R}}{N} \sum_N \cos(\vec{m} \cdot \vec{r}_N + \varphi) \right]$$

où la somme s'étend sur tous les atomes du cristal irradiés.  $C(E)$  est un terme qui tient compte de la section efficace (fluorescence et photoémission) et de l'extinction en fonction de l'énergie. On voit que si tous les atomes émetteurs se trouvent exactement dans la même position par rapport aux plans de diffraction, ils vont répondre en phase au déplacement de l'onde stationnaire, et nous pouvons écrire  $\frac{1}{N} \sum_N \cos(\vec{m} \cdot \vec{r}_N + \varphi) = \cos(\vec{m} \cdot \vec{r} + \varphi)$ . De façon plus générale, si

seulement une partie des atomes répondent en phase, on peut écrire

$$\frac{1}{N} \sum_N \cos(\vec{m} \cdot \vec{r}_N + \varphi) = f_0 \cos(\vec{m} \cdot \vec{r} + \varphi), \text{ où on a introduit un nouveau paramètre : la fraction}$$

*cohérente*  $f_0$ . Le paramètre *fraction cohérente* prend des valeurs comprises entre 0 et 1, et il est relié au désordre chimique, topologique et thermique. On note que même dans le cas idéal d'un système parfaitement ordonné, la fraction cohérente peut être plus petite que l'unité si plusieurs positions de l'atome sont possibles à l'intérieur la maille élémentaire. On peut définir la fraction cohérente:

$$(V-27) \quad f_0 = \max_{\varphi} \frac{1}{N} \sum_N \cos(\vec{m} \cdot \vec{r}_N + \varphi)$$

cela permet de récrire l'expression (V-26) comme suit :

$$(V-28) \quad Y = 1 + R + 2\sqrt{R} f_0 \cos(\vec{m} \cdot \vec{r} + \varphi)$$

On définit ici une grandeur qui est souvent utilisée à la place de la coordonnée spatiale  $\mathbf{r}$ : la position cohérente  $P_0$ . Ce paramètre, unitaire et sans dimension, représente une position relative à l'intérieur de la maille cristalline. Sa définition est  $P_0 = \frac{\vec{m} \cdot \vec{r}}{2\pi}$ . L'équation (V-26) prend alors la forme équivalente :

$$(V-29) \quad Y = 1 + R + 2\sqrt{R}f_0 \cos(2\pi P_0 + \varphi)$$

La même technique est utilisée dans les investigations de surface, car l'onde stationnaire s'étend jusqu'à l'extérieur du cristal. On détecte alors les électrons de photoémission, dont la longueur de pénétration dans la matière, limitée à quelques monocouches, assure la sensibilité à la surface.

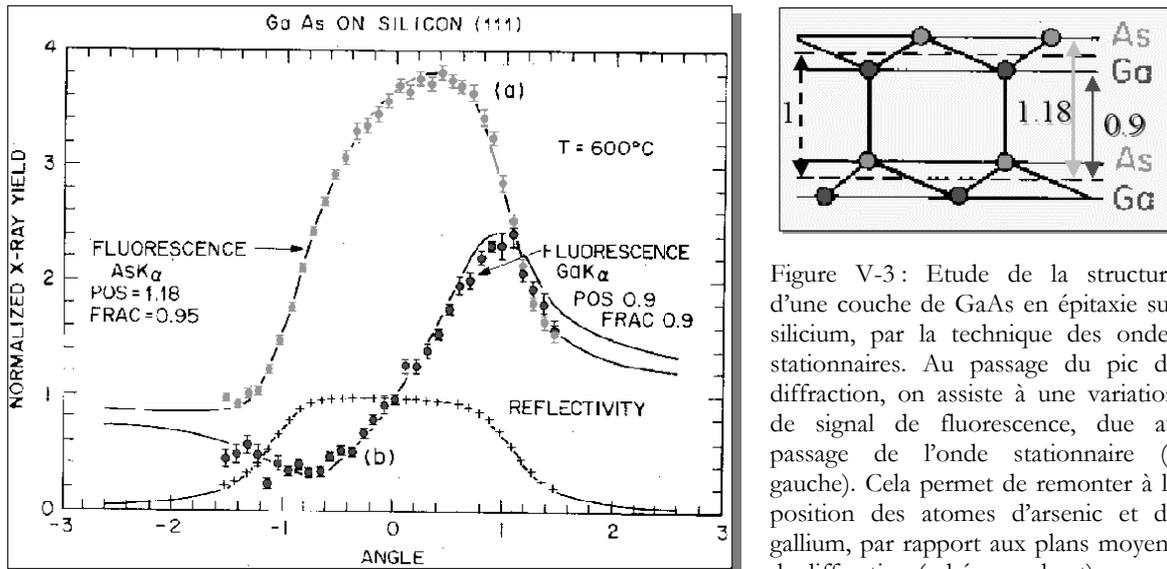


Figure V-3 : Etude de la structure d'une couche de GaAs en épitaxie sur silicium, par la technique des ondes stationnaires. Au passage du pic de diffraction, on assiste à une variation de signal de fluorescence, due au passage de l'onde stationnaire (à gauche). Cela permet de remonter à la position des atomes d'arsenic et de gallium, par rapport aux plans moyens de diffraction (schéma en haut).

La Figure V-3 montre l'étude de Patel *et al.*[8][9], de la structure d'une couche de GaAs en épitaxie sur un substrat de silicium. Ici on voit clairement, qu'au passage du pic de Bragg, il y a une variation dans le signal de fluorescence des atomes d'arsenic et de gallium (courbes hachurées). Il est ainsi possible de remonter à la position, par rapport aux plans définis par le réseau de Bravais, de chacune des deux espèces chimiques, comme le montre le schéma dans la même figure.

#### V.A.4] LES ONDES STATIONNAIRES DANS LES QUASICRISTAUX

Nous avons vu comment la théorie dynamique de la diffraction prévoit l'établissement d'une onde stationnaire dans un cristal périodique, et la possibilité de s'en servir pour analyser la structure atomique périodique. On peut maintenant se poser la question de l'extension de cette théorie au cas des structures quasipériodiques. Ici on a un ordre à longue distance, mais pas de

périodicité. Autrement dit on s'interroge sur la propagation d'une onde électromagnétique périodique dans un milieu quasipériodique. Cela ouvre plusieurs questions concernant l'existence même des ondes stationnaires dans un quasicristal (c'est en fait toujours le problème de la diffraction d'un quasicristal parfait et infini), ainsi que la possibilité de s'en servir comme moyen d'analyse structurale.

Tout d'abord il faut noter que la compréhension théorique des ondes stationnaires est basée pour l'essentiel sur l'approximation à deux ondes, décrite dans le paragraphe V.A.1. Cette approximation est certainement valable pour un cristal, car il est toujours possible de choisir la géométrie de diffraction de manière à ce qu'un seul vecteur de diffusion soit excité. Dans le cas du quasicristal on a à faire à un espace réciproque dense, ce qui veut dire qu'une infinité de vecteurs de l'espace réciproque se trouvent sur la sphère d'Ewald, indépendamment de la position de l'échantillon par rapport au faisceau de rayons X. Il faut donc savoir si l'approximation à deux ondes reste applicable dans ces conditions.

Mais si on parvient à se convaincre que l'approximation à deux ondes reste valable, et qu'il est possible d'établir une onde stationnaire dans un milieu quasipériodique, il reste alors à vérifier si la structure quasicristalline répond de façon cohérente au déplacement de cette onde stationnaire.

Et finalement peut-on envisager l'utilisation de cette technique pour sonder la structure du quasicristal et notamment de sa surface? La réponse à cette question n'est pas complètement triviale, car si la signification de *position cohérente* et *fraction cohérente* sont claires dans un milieu périodique, leur interprétation reste un point de débat pour les quasicristaux. Il faudra notamment relier ces deux paramètres à des grandeurs physiques spécifiques à la structure quasicristalline.

Dans la suite de ce chapitre on essayera de donner une réponse expérimentale à ces questions.

## V.B – MESURES

## V.B.1] PREPARATION DE L'EXPERIENCE

Les mesures d'ondes stationnaires sur le quasicristal ont été faites sur la ligne de lumière ID-32 de l'ESRF [10][11]. Le montage expérimental nécessaire à ce type de mesure sur cette ligne de lumière, est décrit dans le schéma dans la Figure V-4.

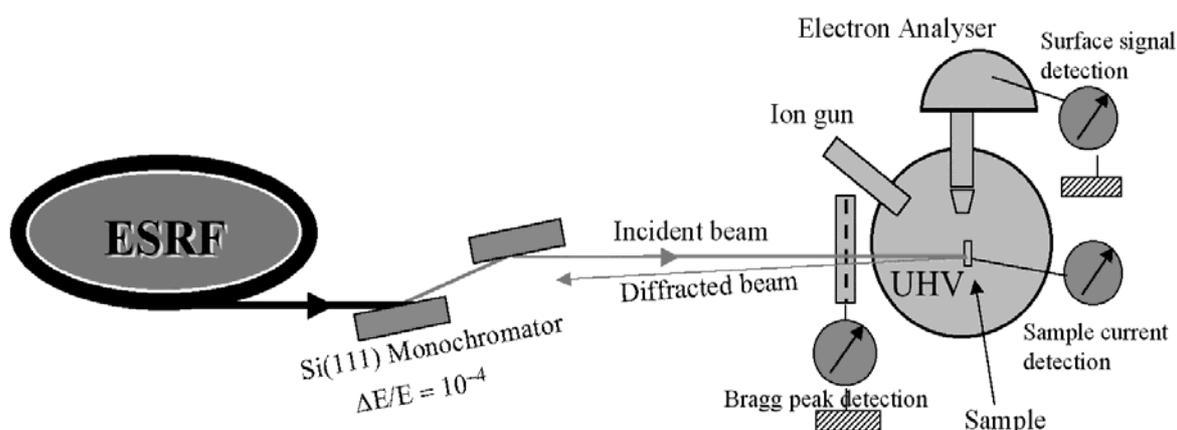


Figure V-4: Configuration de la ligne de lumière ID-32 à l'ESRF durant l'expérience de génération d'ondes stationnaires. Le faisceau *blanc* est monochromatisé par un double cristal de silicium, utilisant la réflexion (111). Une grille permet de mesurer l'intensité du faisceau incident en même temps que la réflexion de Bragg à 90°. La mesure des électrons de photoémission se fait grâce à un analyseur hémisphérique.

Un monochromateur à deux cristaux, utilisant la réflexion (111) du silicium, permet de choisir l'énergie du faisceau avec une résolution relative  $\Delta E/E = 10^{-4}$ . L'échantillon est monté dans une enceinte ultravide avec une pression résiduelle inférieure à  $2 \cdot 10^{-10}$  torr. Dans la chambre, on trouve un canon à ions pour nettoyer la surface, ainsi qu'un four intégré dans le porte-échantillon, permettant de recuire l'échantillon après le bombardement. L'étude de la surface comporte l'utilisation d'un analyseur d'électrons pour détecter le signal de photoémission, provenant des trois espèces chimiques qui constituent le quasicristal.

La surface est donc préparée par bombardement et recuit, comme décrit dans le chapitre III. On a vérifié la disparition du pic Auger de l'oxygène après bombardement, garantie de la propreté de la surface. L'échantillon a ensuite été recuit à 850 K. Par ailleurs, on a suivi l'évolution du pic

$2p_{3/2}$  du manganèse en XPS, qui devient bien symétrique après recuit. On a vu précédemment que cet effet est caractéristique de la présence d'une surface quasicristalline.

L'énergie (2.878 keV) a été choisie de manière à exciter la réflexion (42222-2) du quasicristal en incidence normale. Le choix de l'incidence normale est justifié par la théorie dynamique de la diffraction, qui prévoit, à  $90^\circ$ , une rocking curve intrinsèquement large par rapport à l'élargissement induit par la mosaïcité du cristal [12][13][14]. De fait la largeur angulaire de la courbe du pic de diffraction est liée par une relation de proportionnalité au facteur de structure  $F_H$  et à la tangente de l'angle de Bragg [15][16] :

$$(V-30) \quad W_\theta = 3.6 \cdot 10^{-5} \text{ \AA}^{-1} a^{-1} d_s^2 F_H \cdot \tan \theta_B$$

avec  $a$  le paramètre de maille et  $d_s$  la distance entre les plans de diffraction. Pour  $\theta_B=90^\circ$  la largeur  $W_\theta$  diverge, à cause de l'approximation de la sphère d'Ewald par sa tangente. Cette approximation, donne des résultats satisfaisants jusqu'à un angle de  $89.6^\circ$ , et permet de calculer l'acceptance du cristal, qui augmente d'un facteur dix entre  $80^\circ$  et  $89^\circ$ .

Grâce à cette largeur intrinsèque du pic de diffraction, la cohérence de l'onde stationnaire persiste même dans les cristaux non parfaits. Puisqu'on impose l'angle de diffraction fixé à  $90^\circ$ , on balaie le pic en changeant l'énergie du faisceaux au lieu de l'angle, comme on le fait habituellement en diffraction. La réflexion (42222) a été choisie car elle est intense et que son vecteur de diffusion est parallèle à un axe de symétrie cinq. Comme détecteur, on se sert d'une grille métallique qui intercepte le faisceau direct  $I_0$  et, en même temps, le faisceau diffracté. Au passage des rayons X, la grille émet des électrons dans le vide, proportionnellement à l'intensité du faisceau. La mesure du courant nécessaire à maintenir la grille électriquement neutre est alors proportionnelle à la somme de l'intensité des faisceaux incident et diffracté.

## V.B.2] QUASICRISTAL ET DIFFRACTION DYNAMIQUE

La première étape dans une mesure de ce type consiste à trouver la réflexion à utiliser pour l'excitation de l'onde stationnaire.

On a mesuré la rocking curve du quasicristal sur ID-32 au début de l'expérience, et, pour vérifier la bonne qualité de l'échantillon, on compare les données expérimentales avec la rocking curve calculée à partir du modèle de M. Boudard *et al.* On remarque que la largeur de ce pic de diffraction du quasicristal en incidence normale est du même ordre de grandeur que la raie (111)

du silicium (Figure V-5). Donc il ne faut pas négliger, en phase d'analyse, cet effet de convolution du pic de diffraction du quasicristal avec la résolution instrumentale.

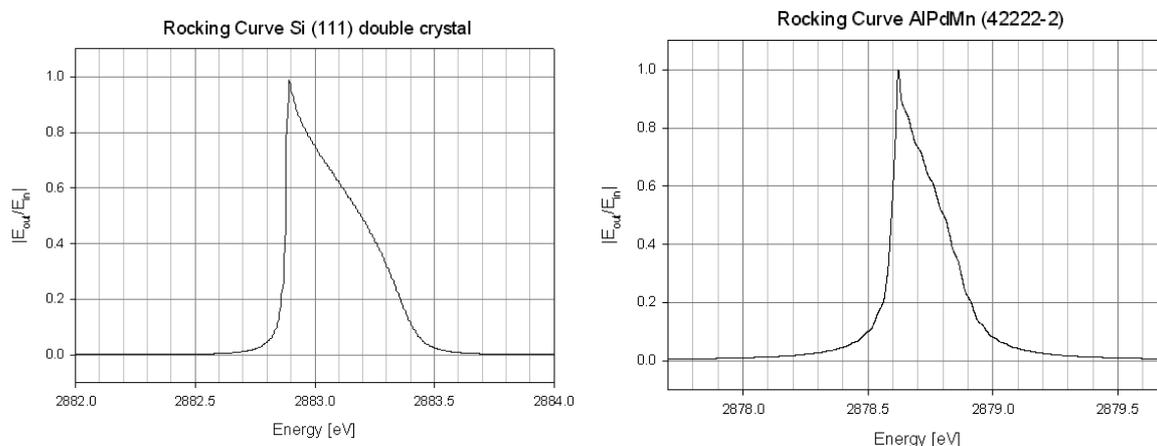


Figure V-5 : Comparaison entre la rocking curve du monochromateur de ID-32 (à gauche) et celle de la réflexion (422222) du quasicristal en incidence normale (à droite). On voit que dans cette configuration la fonction instrumentale du monochromateur est plus large que la raie du quasicristal.

Dans la Figure V-6 nous avons donc tracé les points expérimentaux de la réflexion du quasicristal et la courbe théorique, issue de la convolution entre la rocking curve du quasicristal en incidence normale et celle de la (111) du silicium à énergie choisie. Par la suite on prendra toujours en compte l'élargissement dû à la résolution du monochromateur.

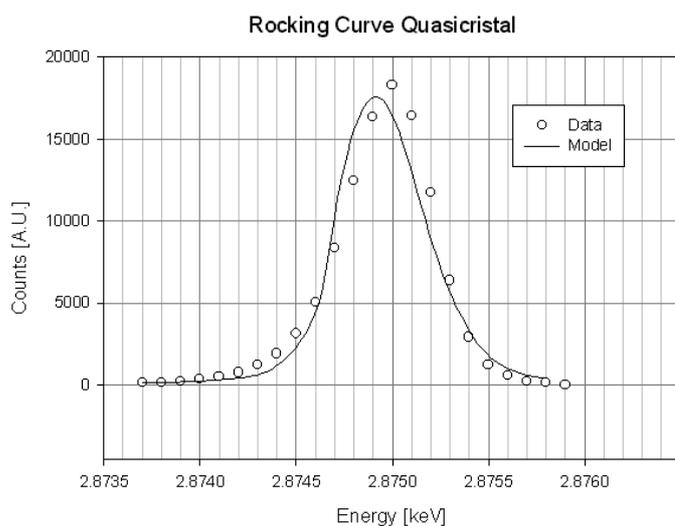


Figure V-6: Rocking Curve du quasicristal mesurée sur ID-32, comparée avec le calcul en théorie dynamique à partir du modèle de M. Boudard *et al.* [17]. L'élargissement lié à la résolution limitée du monochromateur est pris en compte

L'accord entre la théorie et les données, et notamment au niveau de la largeur du pic de diffraction ( $\Delta E = 0.7 \text{ eV} \rightarrow \Delta E/E \sim 0.7/3 \cdot 10^3 \sim 2 \cdot 10^{-4}$ ), montre que l'échantillon est de bonne qualité pour des expériences de diffraction dynamique.

V.B.3] ONDES STATIONNAIRES DANS LE VOLUME

Dans une première étape, nous abordons l'étude de l'onde stationnaire en volume. La façon standard d'observer la réponse de la structure à une onde stationnaire consiste à enregistrer la fluorescence d'une espèce chimique choisie.

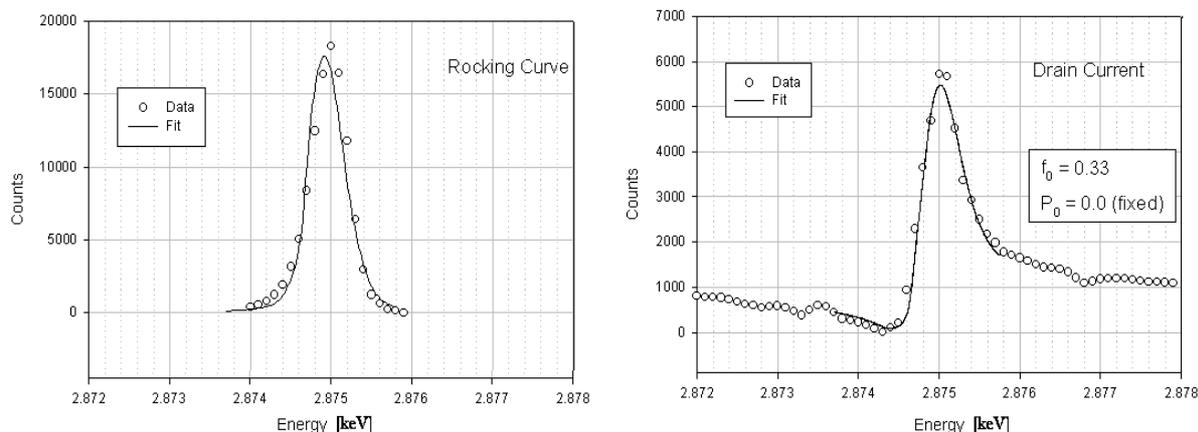


Figure V-7 : Rocking Curve du quasicristal (à gauche) et le courant d'échantillon associé (à droite). Les données expérimentales sont compatibles avec un profil d'onde stationnaire (ligne continue) calculé à l'aide de la théorie dynamique de la diffraction, dans l'approximation à deux ondes, et pour une position cohérente fixée à zéro.

Nous avons utilisé une méthode différente pour vérifier la réponse du quasicristal au déplacement de l'onde stationnaire. Nous savons que tous les phénomènes d'absorption de rayons X sont proportionnels à l'intensité du champ électrique dans le solide, et qu'ils sont accompagnés par l'émission d'électrons. Le courant nécessaire pour garder électriquement neutre l'échantillon sera donc une mesure intégrée de tous les types d'absorption, provoqués simultanément par tous les atomes du quasicristal (soulignons qu'il s'agit de la pire des mesures pour mettre en évidence l'onde stationnaire : le ventre de l'onde stationnaire doit se trouver dans une position où on ne trouve pas d'atomes. Dans une mesure de fluorescence il suffirait que cette condition soit vérifiée pour une espèce chimique seulement). On a donc suivi la modulation de ce courant, dit « *courant d'échantillon* ». La courbe en Figure V-7 montre le profil du courant d'échantillon au passage du pic de diffraction. Le minimum de ce courant à l'entrée du pic prouve immédiatement l'existence d'une onde stationnaire. L'avantage de cette mesure est d'être beaucoup plus simple à réaliser qu'une mesure de fluorescence, qui nécessite un détecteur de rayons X résolu en énergie et qui

impose des contraintes expérimentales supplémentaires (fenêtres de béryllium, petit trajet dans l'air des photons de fluorescence à basse énergie).

En contrepartie, il n'existe pas de théorie qui permette d'obtenir des renseignements quantitatifs à partir du courant d'échantillon. En fait, ce courant n'est pas sensible à une seule espèce chimique. De plus il faudrait tenir compte de plusieurs effets, comme par exemple que la probabilité d'absorption  $\sigma(E-\varepsilon)$  d'un photon d'énergie  $E$  par un électron, dépend de l'énergie de liaison  $\varepsilon$  de l'électron même. Il faudrait aussi introduire un terme  $f(E-\varepsilon)$  qui traduit le fait que les chocs inélastiques dans le solide induisent un courant proportionnel à l'énergie cinétique initiale  $E-\varepsilon$  de l'électron excité.

On peut alors proposer de remplacer l'équation (V-26) par une expression du type :

$$(V-31) \quad Y = 1 + R(E) + 2\sqrt{R(E)} \frac{1}{V} \int_0^E \int_V \sigma(E-\varepsilon) f(E-\varepsilon) \rho(\vec{r}, \varepsilon) \cos(\vec{m} \cdot \vec{r} + \varphi) d\varepsilon d\vec{r}$$

dont l'utilité essentielle est de souligner que le problème est inextricable.

Le traitement quantitatif du courant d'échantillon est donc très complexe, et, puisqu'il n'est pas sensible aux différences chimiques, il n'ajoute pas de renseignements structuraux. Toutefois, puisque le théorème de Bloch nous assure que, pour un système périodique,  $\rho(\vec{r}, \varepsilon)$  a la même périodicité que le réseau indépendamment de l'énergie, on sait que la position cohérente  $P_0$  est indépendante de la fonction  $\sigma(E-\varepsilon)f(E-\varepsilon)$ . D'ailleurs, la théorie dynamique de la diffraction affirme que  $P_0=0$ , car elle représente, dans ce cas-ci, la position des plans moyens de diffraction par rapport à eux même. On se pose alors la question de la validité de ce raisonnement dans le cas d'une structure non périodique, où il manque le point fondamental pour le théorème de Bloch. On vérifie alors que le courant d'échantillon mesuré sur le quasicristal est compatible avec une position cohérente  $P_0=0$ .

La courbe continue en Figure V-7 montre que le profil calculé d'une onde stationnaire, avec une position cohérente  $P_0=0$  et une fraction cohérente  $f_0=0.33$ , est compatible avec l'ensemble des données. Dans le cas du courant d'échantillon, la fraction cohérente  $f_0$  a une signification un peu compliquée. Nous y reviendrons dans ce chapitre. Ici il est notable que le quasicristal montre un signal cohérent alors que l'on intègre sur tous les atomes. Une structure avec des atomes distribués de manière homogène donnerait  $f_0=0$ .

Des mesures d’ondes stationnaires sur la fluorescence ont été réalisées par T. Jach *et al.* [18][19] sur le quasicristal AlPdMn, sur la ligne de lumière X24A du NSLS (National Synchrotron Light Source – Brookhaven).

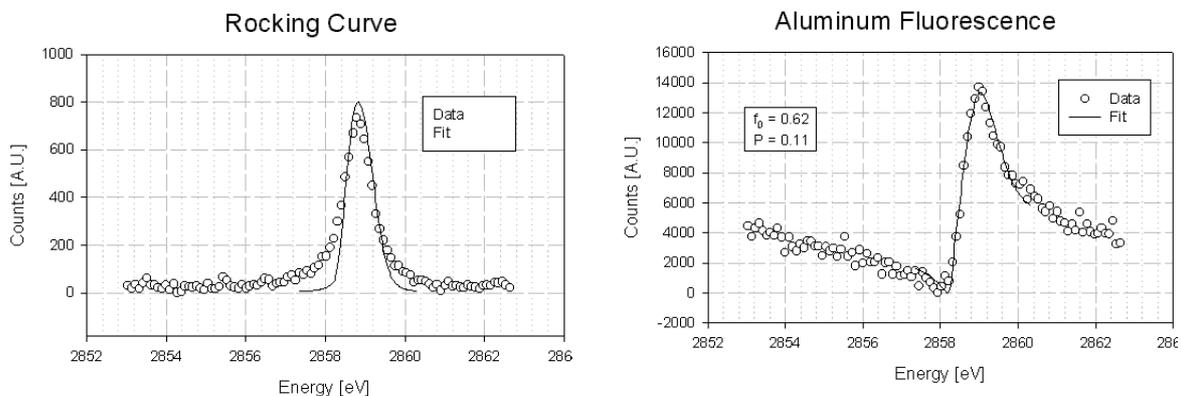


Figure V-8 : Onde stationnaire sur la fluorescence de l’aluminium. L’expérience s’est déroulée sur X24A au NSLS. La réflexion (422222) a été excitée en incidence normale. L’analyse montre qu’on trouve le meilleur accord entre les données et la théorie pour une position cohérente  $P_0=0.1$  et un fraction cohérente d’environ 0.6

Des réflexions différentes ont été utilisées pour générer des ondes stationnaires, perpendiculairement à un axe cristallographique de symétrie deux, ainsi qu’à un axe de symétrie cinq. Dans ce dernier cas un profil d’onde stationnaire a été observé sur la fluorescence de l’aluminium, pour la réflexion (42222-2), la même que celle utilisée dans nos expériences. La courbe en Figure V-8 montre le pic de diffraction et l’onde stationnaire associée, qui se modélise bien avec une position cohérente de 0.1 pour les atomes d’aluminium, et une fraction cohérente de 0.6.

#### V.B.4] ONDES STATIONNAIRES ET SURFACE

On s’intéresse maintenant à la réponse de la surface du quasicristal à la présence de l’onde stationnaire.

La surface a été préparée par bombardement et recuit à 850K, comme décrit dans le paragraphe V.B.I. La propreté de la surface et sa ‘quasicristallinité’ ont été vérifiées par spectroscopie Auger et XPS (pas de signature Auger de l’oxygène et un pic XPS  $2p_{3/2}$  du manganèse symétrique).

La mesure consiste à enregistrer le signal de photoémission de chaque élément, en même temps que le pic de diffraction. A partir de la courbe en Figure V-9, qui donne le nombre d’électrons émis en fonction de leurs énergies de liaison, on choisit le pic le plus intense pour chacune des trois espèces chimiques. Comme le montre la figure, les pic choisis (Al 1s, Mn  $2p_{1/2}$  et Pd  $3p_{3/2}$ )

correspondent à une énergie de liaisons comprise entre 500 et 1600 eV. Cela ce traduit, pour un faisceau de rayons X de 2.878 keV, par une énergie cinétique des électrons qui varie entre 1300 eV et 2400 eV. A cette énergie, la longueur d'échappement des électrons est d'environ 25-50 Angström, ce qui détermine l'épaisseur sondée[20].

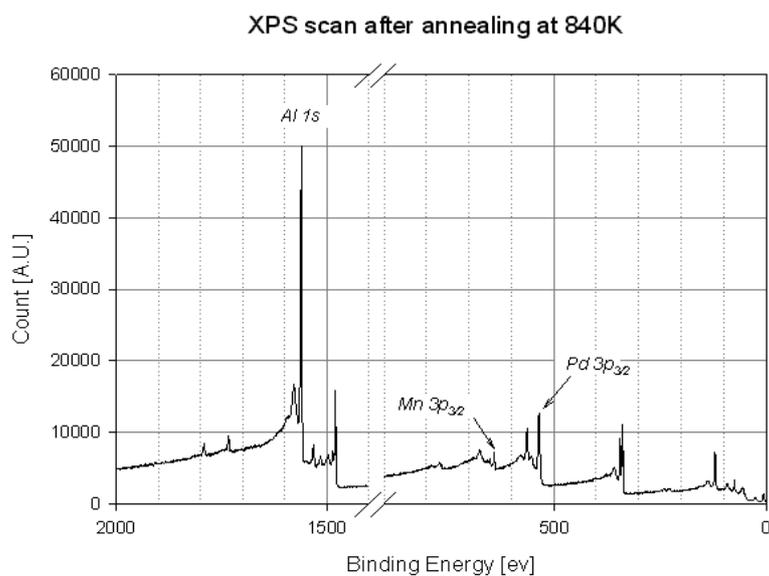


Figure V-9 : Spectre de photoémission sur la surface du quasicristal après bombardement et recuit à 850K. L'énergie du faisceau incident est la même que celle qui a été utilisée pour générer l'onde stationnaire (2.878 keV). Les pics mis en évidence sur la courbe sont les plus intenses pour chacune des espèces chimiques, et c'est sur ces pics que le signal de l'onde stationnaire a été enregistré.

En Figure V-10a, on a tracé la rocking curve du quasicristal et, avec la même échelle en abscisse, la variation du signal de photoémission pour chaque élément. On note, pour chacun des trois éléments, une diminution dans l'intensité du signal de photoémission à l'entrée du pic de diffraction. Cela est une preuve de l'existence d'une onde stationnaire qui s'étend jusqu'à proximité de la surface, et que la surface répond de manière cohérente au déplacement de cette onde.

Pendant l'expérience, on a vérifié la disparition du profil de l'onde stationnaire lorsqu'on a détruit l'ordre quasicristallin à proximité de la surface. Une manière d'obtenir une surface désordonnée est de la rendre amorphe par bombardement ionique. La Figure V-10.b montre la disparition du profil dû à l'onde stationnaire après que l'échantillon a été bombardée. On note, en fait, que le signal de photoémission reproduit exactement l'allure du pic de diffraction, ce qui se traduit par une fraction cohérente nulle. Egalement, aucun profil d'onde stationnaire n'a été observé sur une surface préparée par ablation ionique et recuit à basse température, conditions dans lesquelles la

phase cristalline  $Al_{50}(PdMn)_{50}$  se met en épitaxie sur le quasicristal (voir paragraphes III.A.2 et IV.B).

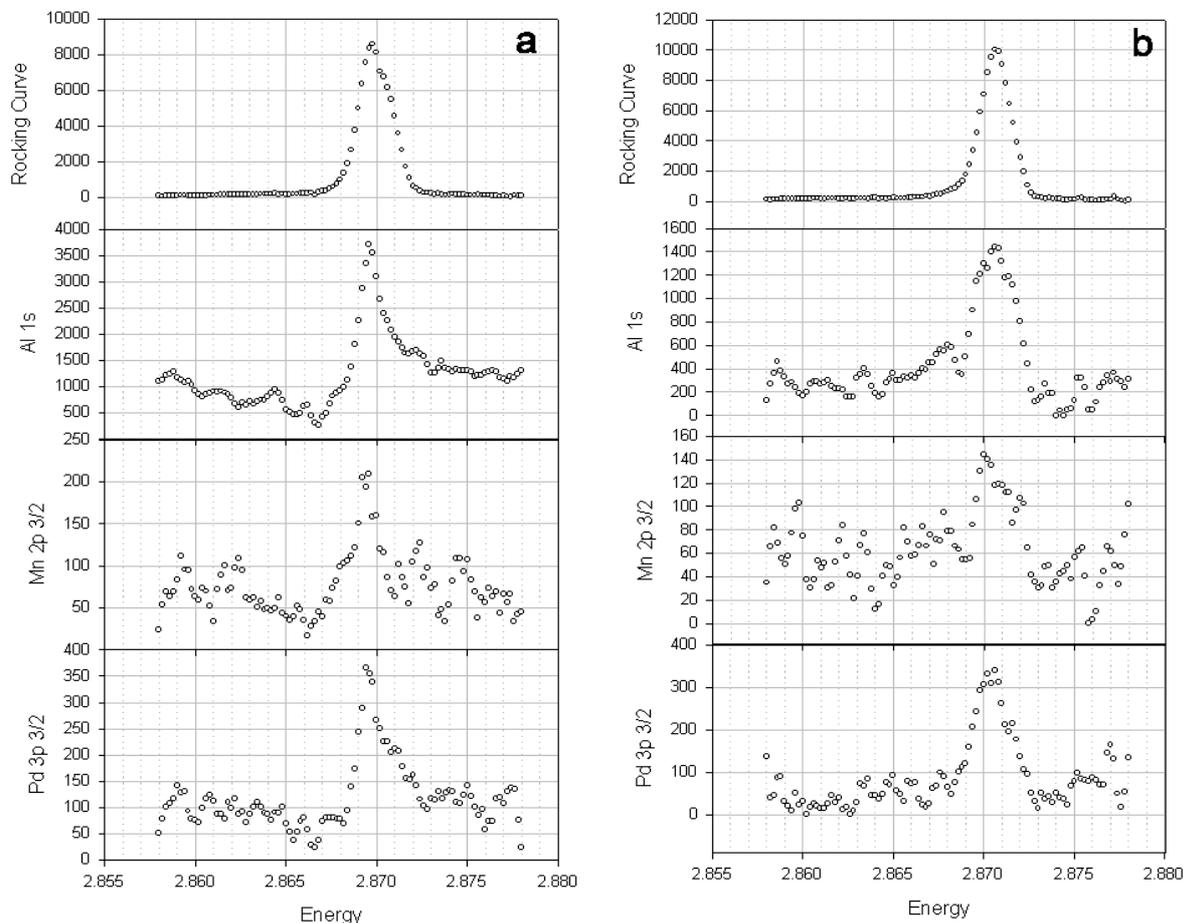


Figure V-10 : a) Rocking curve et profil d’ondes stationnaires, pour les trois éléments, sur une surface recuite à 850K. b) Disparition du signal d’onde stationnaire de surface après bombardement.

Entre la mesure sur la surface seulement bombardée et celle sur l’échantillon bombardé et recuit on note un déplacement du pic de diffraction. Cela est dû à une petite différence de température de l’échantillon entre une mesure et l’autre (dilatation thermique), car le refroidissement de l’échantillon se fait très doucement en ultravide.

Les conclusions auxquelles nous aboutissons avec cette expérience sont essentiellement qualitatives. La réponse à la présence d’un onde stationnaire prouve la bonne qualité de la surface et son ordre à grande distance. On conclut d’ailleurs que la structure du quasicristal à proximité de la surface est cohérente avec sa structure en volume.

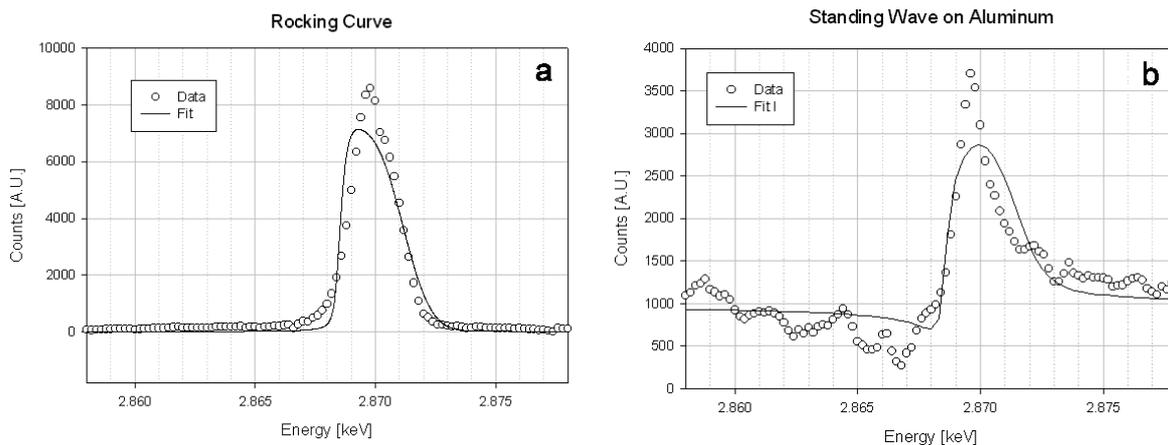


Figure V-11 : a) Rocking Curve du quasicristal après bombardement et recuit à 850K, élargie par l'apparition d'un double pic de diffraction. La courbe théorique (ligne continue) montre que cet élargissement ne peut pas se traiter simplement comme un problème de mosaïcité. L'effet est encore plus évident sur le profil d'onde stationnaire de l'aluminium (b). La réponse de la surface à la présence de l'onde stationnaire reste pourtant un effet évident.

Du point de vue quantitatif l'analyse est compliquée par une évolution inattendue du pic de diffraction durant l'expérience. En fait nous avons remarqué l'apparition d'un deuxième pic de diffraction, très proche de celui du quasicristal (voir paragraphe III.C.2). L'apparition de ce deuxième pic se manifeste par un élargissement de la rocking curve. La nature de ce deuxième pic, qui se traduit en terme de '*paramètre de maille*' par une différence de 0.3%, reste inconnue. On peut s'imaginer que cela trouve son origine dans l'évolution à haute température vers une nouvelle phase quasicristalline, ou bien vers une phase approximante proche du quasicristal.

La présence du double pic empêche un traitement quantitatif des données expérimentales, car cela pose un problème essentiel sur le choix du pic par rapport auquel la phase  $\phi$  varie. Cela introduit une incertitude sur la position cohérente  $P_0$ , qui est du même ordre de grandeur que l'intervalle de variation de  $P_0$ . Toutefois on peut tâcher d'assimiler l'élargissement induit par le deuxième pic à un problème de mosaïcité de l'échantillon, tout en restant conscient des limites de cette approximation. Dans ce cadre on est capable de comparer les données expérimentales, avec la courbe prévue par la théorie. Cela montre que, dans le cas de l'aluminium, le meilleur accord entre les point expérimentaux et la théorie se trouve pour une position cohérente  $P_0$  de 0.8 et une fraction cohérente  $f_0=0.5$ , comme on le voit en Figure V-11.

Etant donné les conditions expérimentales et l'erreur associée on ne peut pas obtenir de renseignements structuraux quantitatifs à partir de ces mesures. Il reste cependant une évidence forte de la présence d'une onde stationnaire à la surface, et notre résultat démontre la possibilité

de s'en servir pour sonder la structure du quasicristal, une fois améliorées les conditions expérimentales.

## V.C – SIGNIFICATION DES ONDES STATIONNAIRES DANS LES QUASICRISTAUX

Les résultats des expériences de génération d'ondes stationnaire dans le quasicristal ouvrent un certain nombre de questions, concernant l'existence d'une onde périodique dans une structure quasipériodique, et son interprétation.

- ✓ Pourquoi le quasicristal répond-il à une modulation périodique du champ électromagnétique ?
- ✓ Quelle signification prennent les deux paramètres *position cohérente*  $P_0$  et *fraction cohérente*  $f_0$  dans une structure quasipériodique ?
- ✓ Peut-on considérer valable l'approximation à deux ondes dans un quasicristal ?

Dans la suite du chapitre, nous allons discuter en détail ces aspects, qui demeurent à la base de l'interprétation des résultats issus des expériences de génération d'ondes stationnaires.

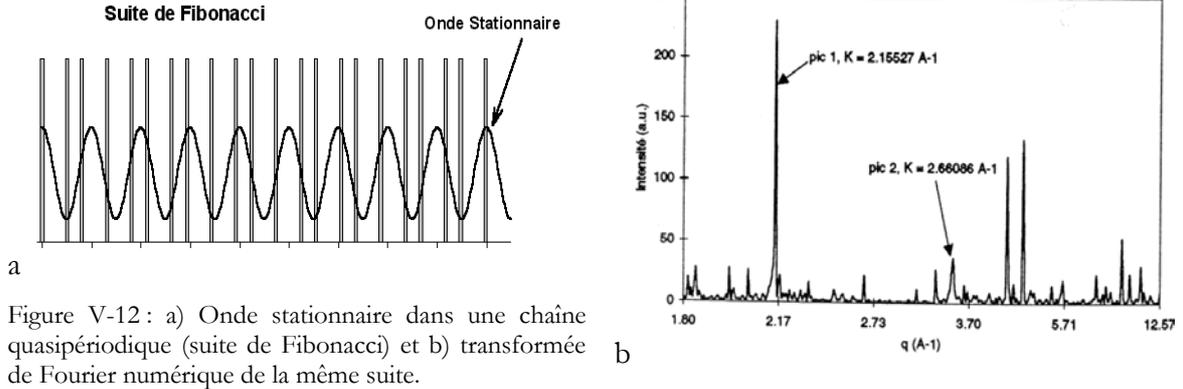
### V.C.1] POURQUOI LE QUASICRISTAL REPOND IL A UNE ONDE STATIONNAIRE

La théorie dynamique de la diffraction, nous l'avons vu, fournit une interprétation du profil de l'onde stationnaire dans un cristal périodique. Cette interprétation est basée essentiellement sur le fait que, par construction, la période de l'onde stationnaire est en rapport rationnel avec la période du réseau qui la génère. De cette manière les atomes qui se trouvent à une certaine position de la maille élémentaire du cristal répondent tous en même temps au déplacement de l'onde stationnaire, et leur contributions à la photoémission et à la fluorescence se somment de façon constructive. A partir de cette remarque, on retrouve d'ailleurs le fait que l'onde stationnaire sonde l'ordre à grande distance et aussi que seuls de très bons échantillons sont utilisables.

Que se passe-t-il alors si, à la place d'une distribution périodique, on choisit une chaîne aperiodique comme, par exemple, la chaîne de Fibonacci (Figure V-12a) ? Quelle est sa réponse à la présence de l'onde stationnaire ? On peut, bien sûr, la calculer: on choisit un pic dans la transformée de Fourier de la suite de Fibonacci (Figure V-12b), on détermine le vecteur d'onde associé et on calcule l'effet associé à l'onde stationnaire :

$$(V-32) \quad Y = 1 + R + 2\sqrt{R} \frac{1}{L} \int_0^L F(x) \cdot \cos(kx + \varphi) dx$$

où l'intégrale représente la contribution due à l'onde stationnaire et  $F(x)$  est la distribution des atomes de la suite de Fibonacci.



Bien sûr cette approche rigoureuse ne donne pas une vision très intuitive de l'interaction entre l'onde stationnaire périodique et la structure quasipériodique. On peut alors procéder différemment : avant de calculer l'intégrale  $\frac{1}{L} \int_0^L F(x) \cdot \cos(kx + \varphi) dx$  on découpe la suite de

Fibonacci en segments, qui ont la même longueur que l'onde stationnaire  $D=2\pi/K$  (Figure V-13a), donc imposée par la position de Bragg. Mathématiquement cela revient à récrire l'intégrale par morceaux :

$$(V-33) \quad \frac{1}{L} \sum_n^{nd} \int_{(n-1)d} F(x - (n-1)d) \cdot \cos(kx + \varphi) dx$$

Puis on superpose tous les segments les uns sur les autres de manière à reporter tous les points de la chaîne de Fibonacci dans un seul segment de longueur  $D$ . La distribution dans la Figure V-13b représente donc le nombre de points en fonction de la position dans le segment  $D$ . Cette opération de repliement est équivalente à échanger les signes de somme et d'intégrale comme suit ici :

$$(V-34) \quad \frac{1}{L} \int_0^D \left[ \sum_n F(x - (n-1)d) \right] \cos(kx + \varphi) dx$$

et cela ne change rien du point de vue mathématique. Par contre cela permet de mieux apprécier les périodicités qui sont cachées dans cette suite aperiodique. On remarque en fait que tous les points de la suite (qui représentent les atomes du quasicristal) se concentrent tous dans une partie du segment, et que par contre des zones sont complètement vides. On a aussi remarqué que cette distribution est très sensible à la longueur du segment : dès que  $D \neq 2\pi/K$  ( $K$  vecteur du réseau réciproque) les points se distribuent uniformément dans tout le segment. A la distribution en Figure V-13b a été superposée une période de l'onde stationnaire. On voit alors comme il est possible, même dans une structure quasipériodique, de positionner tous les maxima de l'intensité du champ électrique à des endroits où on ne trouve pas d'atomes. Cela explique de façon intuitive la variation de l'absorption lorsqu'une onde stationnaire se déplace dans un quasicristal.

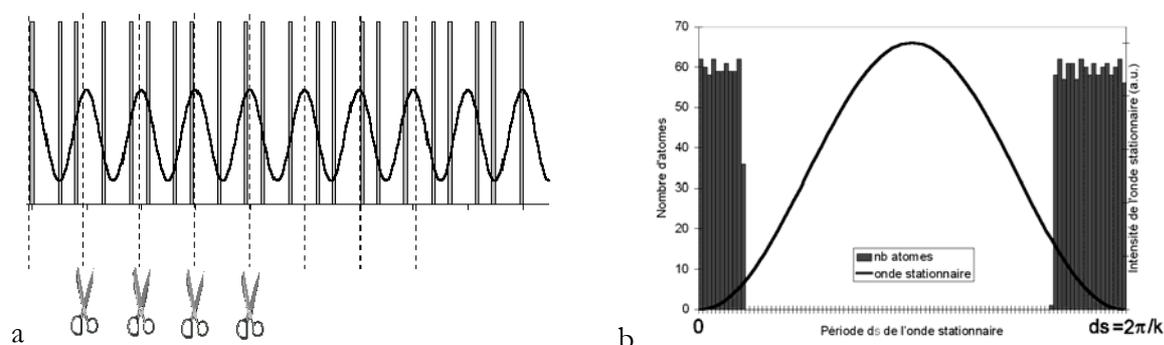


Figure V-13 : a) La chaîne de Fibonacci est coupée modulo la période de l'onde stationnaire, et tous les segments sont superposés de manière à reporter toute la distribution des points de la suite sur un segment  $ds$  (b). La courbe représente une période de l'onde stationnaire : cela montre comment il est possible de positionner tous les maxima de l'onde à des endroits où il n'y a pas de points de la suite. Cette approche donne une explication essentiellement qualitative du profil d'onde stationnaire observé dans le quasicristal.

Ce type d'approche peut être étendu au cas réel : il suffit de substituer à la chaîne de Fibonacci une distribution réaliste d'atomes dans le quasicristal AlPdMn. A l'aide d'un logiciel on génère, sur la base du modèle de M. Boudard *et al.*, la position de tous les atomes dans un cube de  $400 \text{ \AA}$  de côté, et ensuite on répète l'opération de découpe et de superposition décrite plus haut pour la distribution de Fibonacci.

La seule différence est que cette fois-ci la longueur du segment  $D=2\pi/K$ , ainsi que la direction de la coupe, sont fixés par la réflexion (42222-2) excitée dans les expériences. La distribution de matière dans le segment  $D$  est reportée, pour les trois espèces chimiques en Figure V-14.

A partir de ces distributions on peut simuler le profil idéal de l'onde stationnaire pour chaque type d'atome, comme le montre la Figure V-15.

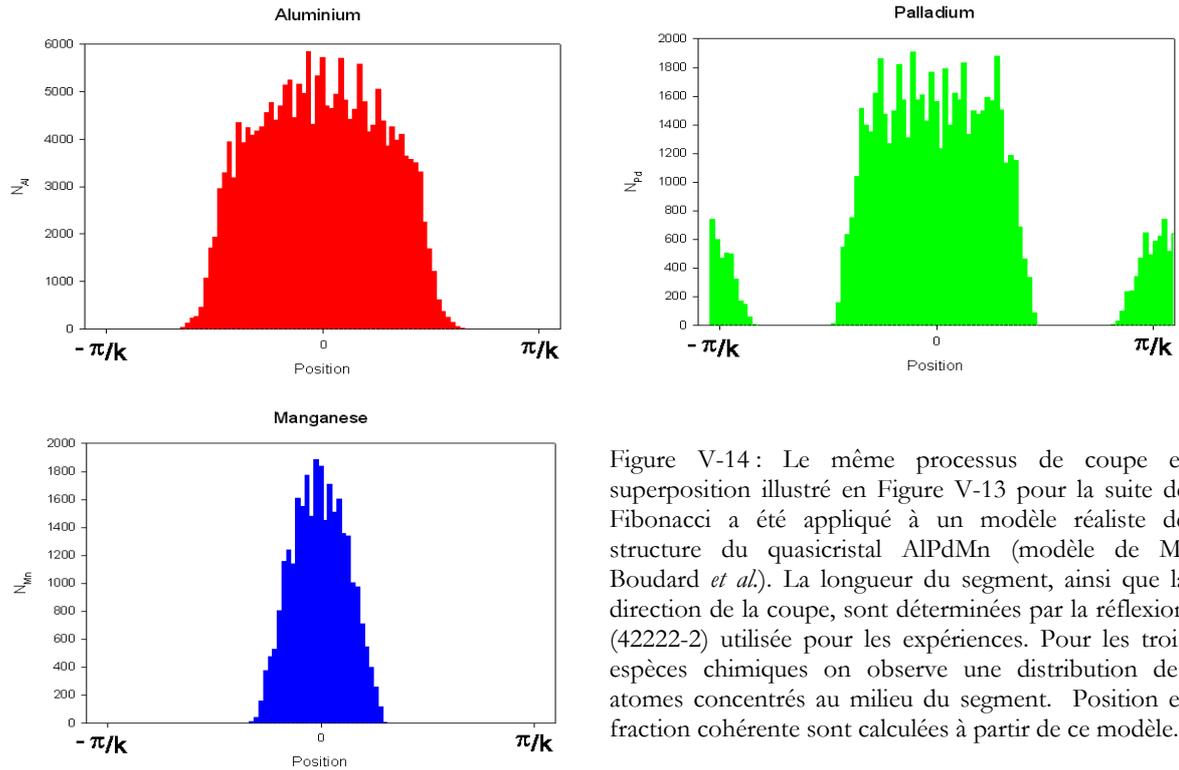


Figure V-14: Le même processus de coupe et superposition illustré en Figure V-13 pour la suite de Fibonacci a été appliqué à un modèle réaliste de structure du quasicristal AlPdMn (modèle de M. Boudard *et al.*). La longueur du segment, ainsi que la direction de la coupe, sont déterminées par la réflexion (42222-2) utilisée pour les expériences. Pour les trois espèces chimiques on observe une distribution des atomes concentrés au milieu du segment. Position et fraction cohérente sont calculées à partir de ce modèle.

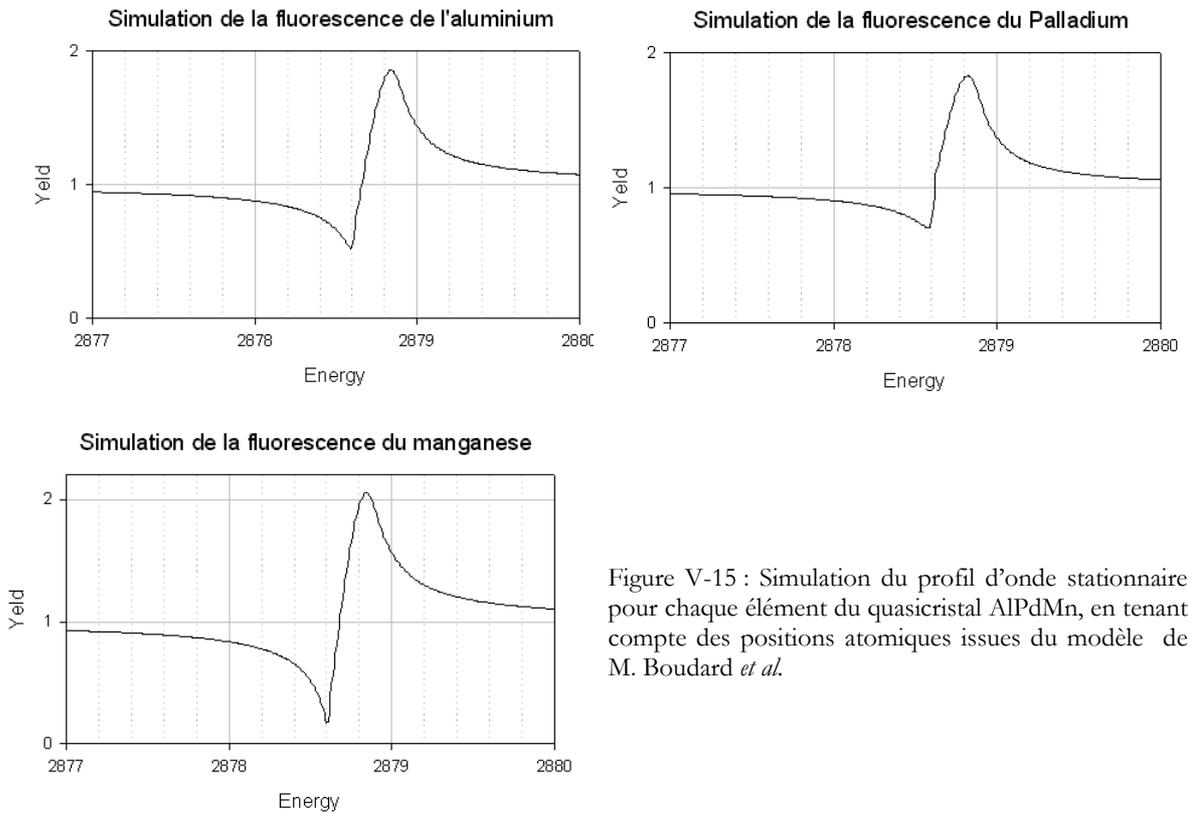


Figure V-15 : Simulation du profil d'onde stationnaire pour chaque élément du quasicristal AlPdMn, en tenant compte des positions atomiques issues du modèle de M. Boudard *et al.*

V.C.2] SIGNIFICATION DE  $P_0$  ET  $f_0$  DANS LES QUASICRISTAUX

Le problème se pose maintenant de donner une signification aux deux paramètres  $P_0$  et  $f_0$ , qui déterminent le profil de l'onde stationnaire, dans le cas d'un quasicristal. Leur interprétation dans le cas d'une structure cristalline est claire:  $P_0$  est la position, pondérée, d'une espèce chimique dans la maille élémentaire, et  $f_0$  représente le pourcentage des atomes qui répondent en phase au déplacement de l'onde stationnaire. Pour une structure quasicristalline, en absence d'une maille élémentaire, l'analyse se complique. De plus la fraction cohérente traduit, dans un cristal, l'effet du désordre topologique, chimique ou thermique. Dans le cas plus simple, où la dispersion des positions atomiques autour de la position moyenne a une origine essentiellement thermique, on peut relier immédiatement cette dispersion à la fraction cohérente par la relation

$$(V-35) \quad f_0 = 1 - \frac{k^2}{2} \langle \Delta x^2 \rangle$$

Cela est pourtant valable uniquement dans le cas où une seule position atomique est permise. Il est évident que, par définition, les structures quasicristallines ne remplissent pas cette requête.

Comment interpréter alors ces deux grandeurs, auxquelles on a accès par voie expérimentale ? Les schémas en Figure V-14 nous aident à leur donner un sens physique: on n'a pas de difficultés à admettre que  $P_0$  représente le barycentre de la distribution des atomes dans le segment  $D$ , mais il faut fixer une origine pour ce paramètre. Par analogie avec les cristaux on propose de fixer cette origine par rapport aux plans moyens de diffraction, qui sont reliés à la modulation de la densité électronique. Il suffit alors de faire une opération de "*repliement*" analogue à celle que l'on a fait pour chaque espèce atomique, aussi pour la densité électronique: de cette manière on reporte toute la distribution de la densité électronique dans le segment  $D$ , et la position de son barycentre sera définie  $P_0=0$ . Cela équivaut à affirmer que lorsque le déphasage  $\phi$  entre les deux faisceaux est égal à  $\pi$ , les minima de l'onde stationnaire se trouvent au centre de cette distribution.

La validité de cette approche a été discutée dans le paragraphe V.B.3, et elle devrait être vérifiée expérimentalement sur le courant d'échantillon. En fait le courant d'échantillon est, en première approximation, la réponse intégrée de tous les atomes au déplacement de l'onde stationnaire. On s'attend alors à une position cohérente  $P_0=0$  pour le profil mesuré sur le courant d'échantillon, ce qui est compatible avec les données expérimentales.

Concernant la fraction cohérente, il est évident que pour un quasicristal elle ne sera pas une simple signature du désordre, puisque la distribution des atomes autour de la position moyenne est intrinsèquement large. On pourra alors considérer ce paramètre comme une mesure de cette largeur. On a alors ramené le problème des ondes stationnaires dans le quasicristal, au cas plus simple d'une onde stationnaire dans un *crystal* dont les plans atomiques ne sont pas décrits par une position, mais par une distribution.

Cette approche, en prenant en compte la largeur de la distribution des atomes en fonction de la composante perpendiculaire du vecteur de diffusion  $Q_{\perp}$  du pic de Bragg est un point qui se développe dans le cadre du travail de Thèse de F. Schmithüsen, de même que l'analyse de l'effet des défauts de phases sur la fraction cohérente.

### V.C.3] RESOLUTION DU MONOCHROMATEUR ET PERTE D'INFORMATION

Jusqu'ici nous avons discuté, sur une base expérimentale, de la possibilité de générer une onde stationnaire dans un quasicristal, et de la réponse de la structure quasicristalline au déplacement de cette onde stationnaire. Nous avons aussi présenté le problème de la signification physique des grandeurs ( $P_0$  et  $f_0$ ) mesurées avec cette technique.

Ici on voudrait plutôt mettre l'accent sur le rôle joué par la résolution du monochromateur sur la fiabilité des résultats quantitatifs, fournis par ce type de mesure. Il s'agit en fait d'un problème général dans la technique XSW [21].

Dans le paragraphe V.B.2 on a calculé la courbe de Darwin pour la réflexion (111) du silicium à 2878 eV, et nous avons noté que cette rocking curve est légèrement plus large que celle de la réflexion (42222-2) du quasicristal, à la même énergie.

Dans l'analyse des résultats, nous avons toujours tenu compte de la résolution expérimentale, qui introduit un élargissement du pic de diffraction du quasicristal, ainsi qu'une indétermination sur la relation de phase  $\phi$  entre le faisceau incident et le faisceau diffracté.

Si les expériences ont mis en évidence des effets clairs de diffraction dynamique (profil d'ondes stationnaires), nous avons remarqué qu'une telle indétermination sur la relation de phase devient inacceptable pour une analyse quantitative de la structure.

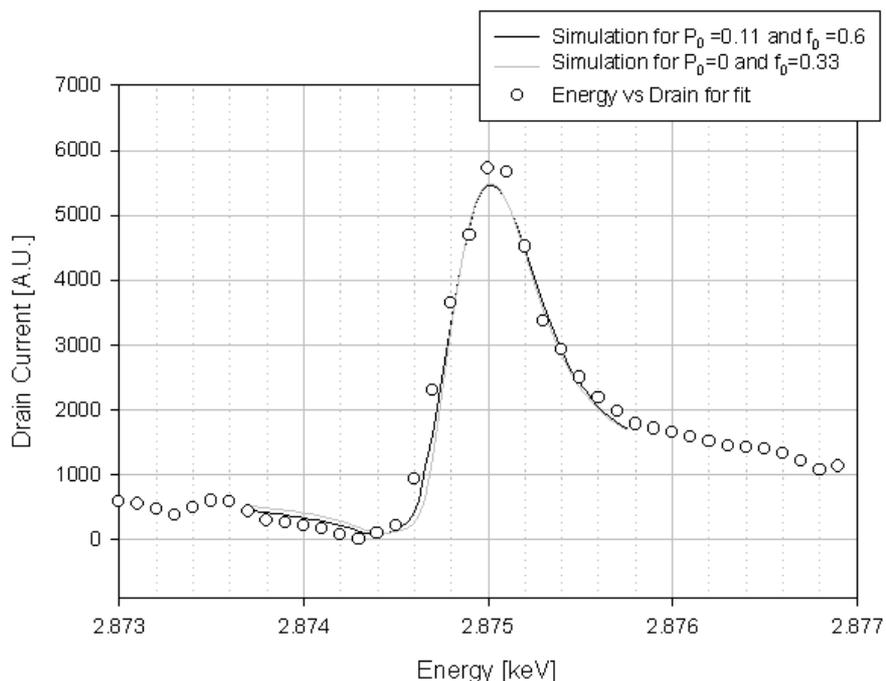


Figure V-16 : Profils d'ondes stationnaires simulés pour deux différents couples de  $P_0$  et  $f_0$ . La convolution du signal, avec la résolution instrumentale, ne permet pas de distinguer les deux courbes. Cela montre la nécessité d'un monochromateur à haute résolution pour ce type d'expériences.

La Figure V-16 montre la réponse du courant d'échantillon en présence de l'onde stationnaire (paragraphe V.B.3). Les courbes continues simulent la réponse pour deux couples différents de valeurs  $P_0$  et  $f_0$ , en tenant compte de la résolution du monochromateur : à gauche  $P_0=0$  et  $f_0=0.33$ , à droite  $P_0=0.11$  et  $f_0=0.6$ . Les deux courbes simulées sont pratiquement indiscernables. Cet aspect ne peut pas être négligé dans les prochaines expériences, car l'analyse quantitative nécessite un monochromateur à haute résolution.

#### V.C.4] VALIDITE DE L'APPROXIMATION A DEUX ONDES

Dans la première partie de ce chapitre nous avons décrit la théorie dynamique de la diffraction et le principe de la génération des ondes stationnaires, dans le cadre de l'approximation à deux ondes. Dans le cas d'une structure cristalline cette approximation se justifie, car l'espace réciproque d'une distribution périodique de matière est discret. On peut donc affirmer que, en position de diffraction pour un vecteur du réseau réciproque, un seul vecteur de diffusion se trouve sur la sphère d'Ewald (Figure V-17). On peut bien sûr trouver une position dans laquelle on excite deux ou plus point du réseau réciproque, mais cela demande un effort supplémentaire.

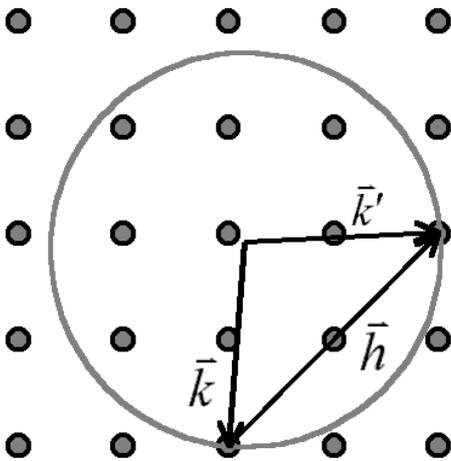


Figure V-17: Deux points seulement du réseau réciproque du cristal se trouve en même temps sur la sphère d'Ewald. Cela autorise l'approximation à deux faisceaux, qui consiste à exprimer le champ électromagnétique à l'intérieur du cristal comme la somme du champ dû au faisceau directe et celui dû au faisceau diffracté.

$$\vec{E}(\vec{r}) = e^{2i\pi\vec{k}_0 \cdot \vec{r}} \sum_{\vec{h}} \vec{E}_{\vec{h}} e^{2i\pi\vec{h} \cdot \vec{r}}$$

↓

$$\vec{E}(\vec{r}) = e^{2i\pi\vec{k}_0 \cdot \vec{r}} (\vec{E}_0 + \vec{E}_h e^{2i\pi\vec{h} \cdot \vec{r}} + \dots)$$

Pouvons-nous nous servir de la même approximation pour un quasicristal, dont l'espace réciproque est dense ?

Le champ électromagnétique à l'intérieur de l'échantillon s'exprime alors comme la combinaison linéaire des faisceaux incident et diffracté.

Pour interpréter les résultats obtenus sur les quasicristaux, nous nous sommes placés dans le cadre de la même théorie, basée sur l'approximation à deux ondes. Cependant il faut considérer que l'espace réciproque d'une structure quasipériodique est dense et que, par conséquent, une infinité de points de l'espace réciproque se trouvent en même temps sur la sphère d'Ewald. Cela est en principe vrai pour n'importe quelle position de la sphère d'Ewald.

Dans la pratique, lorsque l'échantillon se trouve en position de Bragg pour un vecteur de l'espace réciproque, la contribution relative de chacun des autres vecteurs excités à la diffraction est très petite. Ce qui permet, du moins en première approximation, de négliger les effets de diffraction multiple.

Il faut toutefois s'interroger sur la validité de cette approximation, et sur ces limites, notamment du point de vue d'une analyse quantitative., dans un système où le nombre de faisceaux, pouvant être excités en même temps, est infini.

Ce problème reste pour le moment un point de débat, car le traitement complet de la diffraction, en théorie dynamique et avec un grand nombre de faisceaux, implique l'utilisation massive de méthode de simulation et calcul numérique. On trouve son évocation dans d'autres contextes : le traitement quantitatif de la diffraction des électrons [voir le travail de M. Gierer, cité dans le paragraphe III.A.3], y compris de basse énergie et l'étude des propriétés électroniques.

## V.D – CONCLUSIONS

Les expériences de génération d'ondes stationnaires dans les quasicristaux ont montré deux résultats essentiels :

- ✓ La réponse d'une structure quasipériodique à l'établissement d'une onde stationnaire
- ✓ La réponse de la surface au déplacement de cette onde stationnaire générée par le volume.

L'observation d'un effet de diffraction dynamique, comme l'établissement d'une onde stationnaire, est une preuve de l'excellente qualité structurale du quasicristal étudié, et confirme les résultats de diffraction de rayons X [22][23] et d'autres effet dynamiques comme l'effet Borrmann [24][25].

De plus ce résultat montre qu'une structure quasipériodique répond au déplacement d'une onde stationnaire périodique, alors qu'une structure non périodique quelconque ne devrait pas répondre, dans le cas le plus général. Notamment nous avons montré que cet effet s'interprète directement en terme de la structure en plans denses, qui apparaît dans le modèle de M. Boudard *et al.* de la structure du quasicristal AlPdMn.

Ces observations ouvrent des perspectives au niveau de l'utilisation de cette technique comme sonde de l'ordre à grande distance et de la structure du quasicristal, ainsi que sur le plan de l'analyse des défauts structuraux, comme les défauts de phasons.

Concernant la surface nous avons observé une réponse à l'onde stationnaire générée par le quasicristal dans le volume. Cela montre, avant tout, la bonne qualité de la surface préparée par bombardement et recuit en ultravide, avec une réorganisation structurale à grande distance. De plus le profil d'onde stationnaire observé sur le signal de photoémission des trois éléments (aluminium, palladium et manganèse) indique que la surface de ce quasicristal est cohérente avec la structure en volume du quasicristal.

Cette hypothèse est d'ailleurs confirmée par la disparition du signal de l'onde stationnaire lorsque la surface est bombardée et recuite à basse température, donc dans le cas où la couche cristalline de phase  $\beta$ -Al(PdMn) se met en épitaxie sur le quasicristal.

Comme pour les mesures en volume, on peut envisager d'utiliser cette technique pour une analyse quantitative de la structure de la surface, parallèlement à la surface, ainsi que comme outil pour l'étude des défauts structuraux à proximité de la surface.

## V.E – BIBLIOGRAPHIE

- 
- [1] W. H. Zachariasen  
« Theory of X-Ray Diffraction in Crystals »  
Dover Publications, Inc. (1945)
- [2] B. Batterman, H. Cole  
« Dynamical Diffraction of X Rays by Perfect Crystals »  
Rev. of Mod. Phys. 36, 3 (1964) 681-717
- [3] A. Authier  
« Dynamical Theory of X-Ray Diffraction »  
X-Ray and Neutron Dynamical Diffraction: Theory and Application – Plenum Press, (1996),  
p. 1-32
- [4] M. Schlenker  
« Diffraction : Kinematical approximation, Dynamical theory »  
Springer-Verlag, HERCULES, Grenoble (1993) 147-178
- [5] D. T. Cromer and J. B. Mann  
« X-Ray scattering factors computed from numerical HartreeFock wave function »  
Acta Cryst. A24 (1968) 321-323
- [6] F. Stanglmeier, B. Lengeler, W. Weber, H Göbel and M Schuster  
« Determination of the Dispersive Correction  $f'(E)$  to the Atomic Form Factor from X-Ray  
Reflection »  
Acta Cryst. A48 (1992) 626-639
- [7] J. Zegenhagen  
« Surface Structure Analysis with X-ray Standing Waves »  
Physica Scripta T39 (1991) 328-332
- [8] J. R. Patel  
« X-ray Standing Waves »  
X-Ray and Neutron Dynamical Diffraction: Theory and Application – Plenum Press, (1996)  
p. 211-224
- [9] J. R. Patel, P. E. Freeland, M. S. Hybersten, D. C. Jacobson, J. A. Golovchenko  
« Location of atoms in the first monolayer of GaAs on Si »  
Phys. Rev. Lett. 59, 19 (1987) 2180-2183
- [10] F. Comin, L. Ortega, V. Cailhol, V. Formoso, R. de Martino and K. Fezzaa  
« A Wide Range Fast Monochromator for the EXAFS and X-Ray Standing Waves Beamline  
at ESRF »  
J. Phys. IV France 7 (1997) C2-345

- [11] F. Comin, R. de Martino, K. Fezzaa, V. Formoso, L. Ortega and R. Signorato  
 « ESRF ID32, SEXAFS and Standing Waves Beamline: An Open Architecture Setup for Surface Studies »  
 J. Phys. IV France 7 (1997) C2-343
- [12] Ariel Caticha and S. Caticha-Ellis  
 « Dynamical Theory of x-ray diffraction at Bragg angles near  $\pi/2$  »  
 Phys. Rev. B 25, 2 (1982) 971-983
- [13] O. Brümmer, H. R. Höche and J. Nieber  
 « X-Ray Diffraction in the Bragg Case at Bragg Angles of about  $\pi/2$  »  
 Phys. Stat. Sol. A53 (1979) 565-570
- [14] D. P. Woodruff, D. L. Swymour, C. F. McConville, C. E. Riley, M. D. Crapper, N. P. Prince and Robert G. Jones  
 « Simple X-Ray Standing-Wave Technique and Its Application to the investigation of the Cu(111)  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Cl Structure »  
 Phys. Rev. Lett. 58, 14 (1987) 1460-1462
- [15] J. Zegenhagen  
 « Surface structure determination with X-ray standing waves »  
 Surf. Sci. Reports 18, 7-8 (1993) 199-271
- [16] K. G. Huang, W. M. Gibson, J. Zegenhagen  
 « X-Ray standing wave analysis with high reflection order and near-normal incidence »  
 Phys. Rev. B 40, 6 (1989) 4216-4219
- [17] M. de Boissieu, P. Guyot and M. Audier  
 « Lectures on Quasicrystals – Quasicrystals : quasicrystalline order, atomic structure and phase transition »  
 Winter school on Quasicrystals – Aussois (1994) 1-152
- [18] T. Jach  
 Communication privée
- [19] T. Jach, Y. Zhang, R. Colella, M. de Boissieu, M. Boudard, A. I. Goldman, T. A. Lograsso, D. W. Delaney and S. Kycia  
 « Dynamical Diffraction and X-Ray Standing Waves from Atomic Planes Normal to the Twofold Symmetry Axis of the Quasicrystal AlPdMn »  
 Phys. Rev. Lett. 82, 14 (1999) 2904-2907
- [20] H. Lüth  
 « Surface and Interfaces of Solids »  
 Springer-Verlag, Second Edition (1993) page 137

- [21] D. P. Woodruff  
« Normal incidence X-Ray Standing Wave determination of adsorbate structures »  
Progress in Surface Science 57, 1 (1998) 1-60
- [22] H. Lee and R. Colella  
« Multiple Bragg diffraction in quasicrystals: The issue of centrosymmetry in AlPdMn »  
Phys. Rev. B 54, 1 (1996) 214-221
- [23] J.-S. Chung and S. M. Durbin  
« Dynamical diffraction in quasicrystals »  
Phys. Rev. B 51, 21 (1995) 14976-14979
- [24] R. Berenson, J. L. Birman  
« Anomalous transmission of x rays through a quasicrystal »  
Phys. Rev. B 34, 12 (1986) 8926-8928
- [25] S. W. Kycia, A. I. Goldman, T. A. Lograsso, D. W. Delaney, M. Sutton, E. Dufresne, R. Brünig and B. Rodricks  
« Dynamical X-Ray Diffraction from an icosahedral quasicrystal »  
Phys. Rev. B 48, 5 (1993) 3544-3547



## VI – DISCUSSION

Dans les chapitres précédents, nous avons présenté notre étude expérimentale de la face cinq du quasicristal AlPdMn et les résultats que nous pensons avoir établis.

Au cours de ce dernier chapitre, nous ferons le bilan des résultats importants, acquis sur cette même surface, au plan international. Cela nous permet de comparer nos observations à ces conclusions et peut-être ainsi de dégager une vision actuelle de cette surface et de quelques unes de ces propriétés.

Ce panorama tente donc de mettre en perspective des résultats expérimentaux qui conduisent aux conclusions les plus solides du moment.

Tout d'abord nous constatons qu'un grand nombre d'études des surfaces du quasicristal AlPdMn ont été effectuées sur la surface de symétrie cinq. Tous ces résultats conduisent à considérer la face cinq comme la plus stable de la phase icosaédrique de l'alliage AlPdMn. Ainsi de nombreuses expériences de diffraction d'électrons lents ont montré l'apparition de clichés de symétrie cinq sur des surfaces d'orientations différentes :

- ✓ Sur des surfaces faiblement désorientées (1/10 degré) par rapport à l'axe de symétrie cinq [Paragraphe III.A.3][16][17].
- ✓ Paradoxalement sur une surface perpendiculaire à un axe de symétrie deux [1].
- ✓ Sur la surface d'un échantillon polycristallin après une forte recristallisation [2].

Ce résultat est aussi confirmé par la prépondérance de facettes de symétrie cinq, qui apparaissent en grande quantité après des recuits à environ 1000K [Paragraphe IV.D.1 et IV.D.2][3][4].

Cette stabilité de la face cinq de i-AlPdMn est donc un comportement robuste et essentiel.

Un autre résultat bien établi est le diagramme de phase de la surface, préparée par bombardement et recuit. Toutes les études menées jusqu'à présent ont montré que la température de recuit joue un rôle fondamental dans la détermination des caractéristiques de la surface : composition chimique, structure, morphologie et propriétés électroniques. La Figure VI-1 montre l'évolution de la composition chimique de la surface en fonction de la température du recuit, mesurée par C. Jenks *et al.*

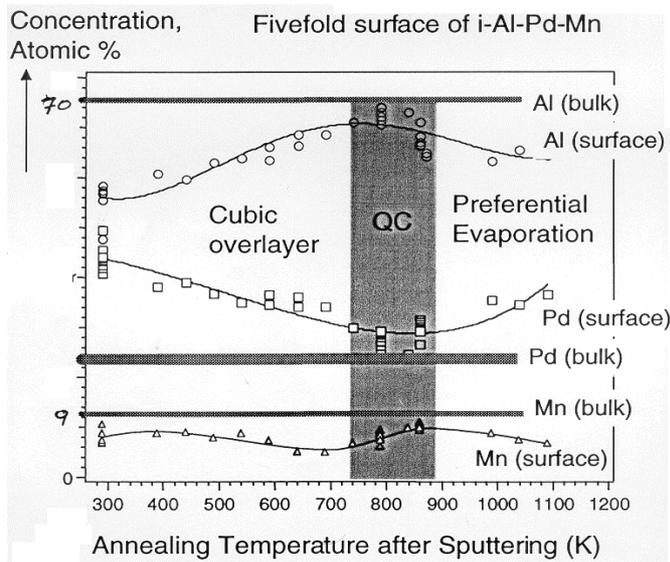


Figure VI-1 : Evolution de la composition chimique de la surface, mesurée par spectroscopie Auger, en fonction de la température de recuit[5].

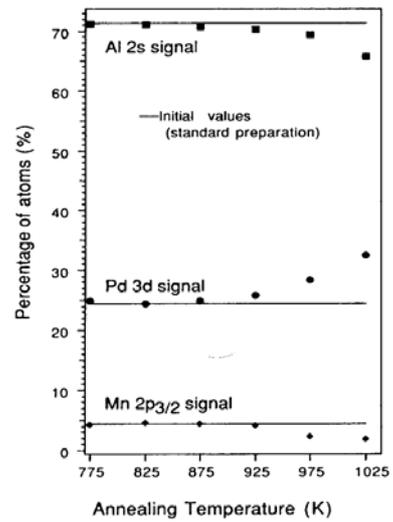


Figure VI-2 : [6][7] Evolution de la composition chimique de la surface en fonction de la température du recuit. Mesures effectuées après refroidissement de l'échantillon.

Ces mesures sont en bon accord avec les résultats présentés dans le chapitre III de cette thèse, dans les limites de la précision des mesures de températures en ultraviolet.

Les quatre régimes de température de recuit que nous avons déterminés, se retrouvent nettement dans la Figure VI-1 :

- ✓ 500K – 700K : surface cristalline de composition  $Al_{50}(PdMn)_{50}$ .
- ✓ 700K – 900K : surface quasicristalline. (La morphologie est dominée par marches et terrasses à l'échelle du micron, et par une structure en clusters à petite échelle).
- ✓ 900K – 1000K : surface quasicristalline. (La morphologie en marches et terrasses, plates à toutes les échelles, jusqu'au nanomètre).
- ✓ > 1000K : Evaporation préférentielle et structure cristalline à la surface.

Le comportement à haute température est caractérisé par une évaporation préférentielle du manganèse, puis de l'aluminium, avec la stabilisation d'une phase cristalline[paragraphe III.A.4]. Ce comportement est confirmé par les mesures de composition chimique effectuées par D. Naumović *et al.* [6][7]. Ces résultats sont reportés dans la Figure VI-2 : la composition chimique,

mesurée à température ambiante par photoémission après chaque recuit, est tracée en fonction de la température. On voit qu'après un recuit à haute température la surface s'appauvrit en aluminium et en manganèse. Ces mesures, présentées par le groupe de Fribourg, montrent aussi qu'un recuit prolongé, à environ 800K, permet de récupérer la composition chimique du quasicristal. Ce comportement observé après recuit à haute température est en bon accord avec nos observations par diffraction d'électrons lents.

Concernant le comportement à basse température, toutes les expériences de photoémission ont montré que le bombardement ionique modifie sensiblement la composition chimique de la surface, et que le recuit à basse température ne permet pas de revenir à la composition nominale du quasicristal. L'évolution de la composition chimique et l'observation d'une pseudo-symétrie dix en diffraction d'électrons lents, conduisent à une description de la surface en terme d'une phase cristalline de type  $C_5C_7$  de l'alliage  $Al_{50}(PdMn)_{50}$ , en épitaxie sur le quasicristal (C. Jenks *et al.* [8][9][10]). Ce cristal cubique est orienté avec l'axe (011) perpendiculaire à la surface, avec cinq domaines qui prennent, dans le plan, les cinq orientations permises par la structure du quasicristal.

Nous devons comparer ce résultat à nos observations en XPS, LEED [Paragraphe III.A.2] et de STM [Paragraphe IV.B]. L'évolution de la composition et nos clichés LEED sont en bon accord avec le modèle proposé par C. Jenks. En microscopie à effet tunnel, nous observons aussi une structure cristalline après recuit à basse température, avec une résolution meilleure que le nanomètre. Toutefois le désaccord entre cette structure et celle issue de l'analyse des clichés LEED ne rentre pas dans les erreurs expérimentales. Les raisons possibles de ce désaccord ont été discutées dans le cours de cette thèse [paragraphe IV.B].

Lorsque l'échantillon est chauffé au dessus de 700K, on observe une évolution soudaine de la surface : la composition chimique évolue rapidement vers celle du quasicristal et le LEED, de très bonne qualité, montre une symétrie d'ordre cinq.

Il s'agit probablement du résultat le plus robuste et qui a été reproduit le plus grand nombre de fois sur cette surface : ce cliché a été observé pour la première fois par T. Schaub *et al.* [11][12], puis pratiquement par tous les groupes qui ont abordé l'étude de cette surface (D. Naumovič *et al.* [13], J. Ledieu *et al.* [14][15], C. Jenks *et al.* [16][17]). Les expériences de T. Schaub ont montré que toutes les taches de diffraction d'électrons lents peuvent être indexées à partir de l'espace

réciroque de volume du quasicristal. Cela signifie que la surface ne présente ni reconstruction, ni relaxation dans le plan.

Ce même cliché a été reproduit sur plusieurs échantillon différents<sup>1</sup>. La Figure VI-3 montre le même cliché, observé par T. Schaub sur un échantillon polycristallin, par nous mêmes sur la surface cinq d'un échantillon tiré par méthode Czochralski (M. de Boissieu), et par Z. Shen sur un échantillon de même orientation, mais produit par tirage Bridgman (T. Lograsso) dans les laboratoires de Ames.



Figure VI-3 : Trois clichés de diffraction d'électrons lents de symétrie cinq, observés sur la surface du quasicristal AlPdMn. A gauche : cliché de T. Schaub à 83 eV, sur un échantillon polycristallin tiré par M. de Boissieu (Grenoble). Au centre un cliché obtenu par nous même sur un monograin produit à Grenoble et coupé suivant une surface cinq (énergie des électrons : 84 eV). A droite un cliché de Z. Shen (énergie des électrons : 80 eV) sur une surface cinq coupée d'un monograin tiré par T. Lograsso (Ames).

Le dernier cliché fait partie de l'ensemble de données, qui ont permis à M. Gierer *et al* [18][19] d'analyser quantitativement la structure de cette surface. Les données de diffraction à la base de cette analyse ont été collectées après un recuit de l'échantillon à une température supérieure à 900K. Le résultat essentiel, qui sort de cette étude, est que la structure de cette surface se décrit simplement comme la coupe 'mathématique' de la structure en volume, avec un dernier plan constitué uniquement d'aluminium, ou d'aluminium et de manganèse. Ce dernier résultat est acquis au prix de quelques hypothèses. Une est notamment que les terrasses sont plates. Malgré tout cette observation est en bon accord avec les mesures de X-Ray Photoemission Diffraction (XPD) de D. Naumovič *et al.*. L'hypothèse d'une surface terminée comme une coupe du volume a aussi été confirmée par des expériences d'EXAFS de surface, que nous avons faites au seuil du manganèse.

<sup>1</sup> M. de Boissieu, Grenoble - Y. Calvayrac, Vitry - T. Lograsso, Ames

La description morphologique de la surface de symétrie cinq après des recuits à des températures inférieures à 900K représente, maintenant, un autre aspect caractéristique. Trois groupes ont contribué pour l'essentiel, par des mesures de microscopie à effet tunnel, à la connaissance de cette surface : T. Schaub *et al.* [20][21] ont réalisé les premières images sur la face cinq du quasicristal AlPdMn. Les deux images dans la Figure VI-4 montrent cette surface, où on reconnaît des marches et des terrasses, mais avec une structure à petite échelle dominée par la présence d'agrégats.

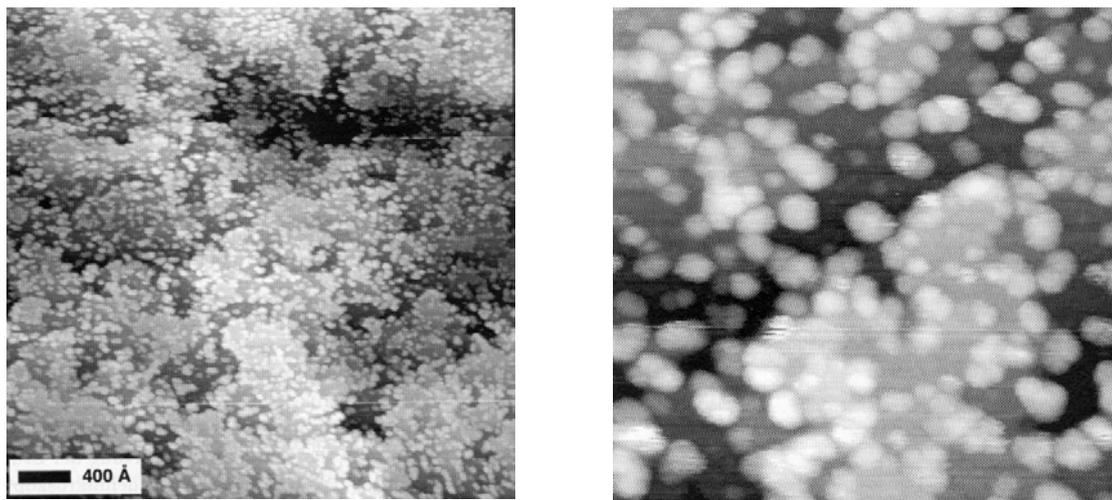


Figure VI-4 : Structure en marches et terrasses, avec agrégats. Image STM [22] à deux échelles différentes (à gauche  $4000 \times 4000 \text{ \AA}^2$ ; à droite  $1000 \times 1000 \text{ \AA}^2$ ).

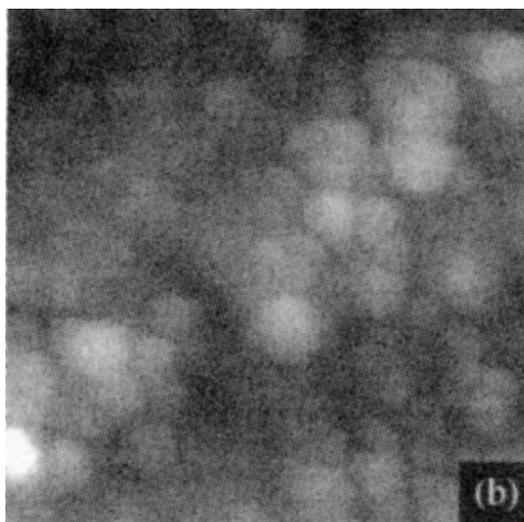


Figure VI-5 : Images de  $300 \times 300 \text{ \AA}^2$ , acquise par C. Jenks après chauffage à 700K

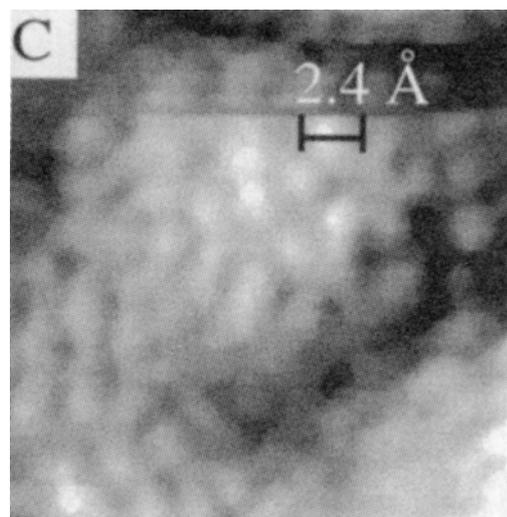


Figure VI-6 : Image à très haute résolution ( $25 \times 25 \text{ \AA}^2$ ) sur une surface recuite à 850K (J. Ledieu *et al.*)

Ces observations sont confirmées par les mesures de C. Jenks *et al.* (Figure VI-5[23]) et de J. Ledieu *et al.* (Figure VI-6 [14]), obtenues sur des échantillons produits à Ames et dont la surface est préparée de manière analogue.

De ces images, on peut conclure que la morphologie à petite échelle se décrit, certes, par des marches et des terrasses, mais qu'il faut aussi introduire un nouvel élément structural : des agrégats, tous identiques, de taille nanométrique. Ce résultat est compatible avec la nécessité de recuire à une température supérieure à 900K pour obtenir un signal de diffraction des rayons X, signalée par J. Alvarez *et al.* [24]. Cela est aussi en bon accord avec les mesures de microscopie en champ proche, présentées dans le chapitre *IV.C* de cette thèse.

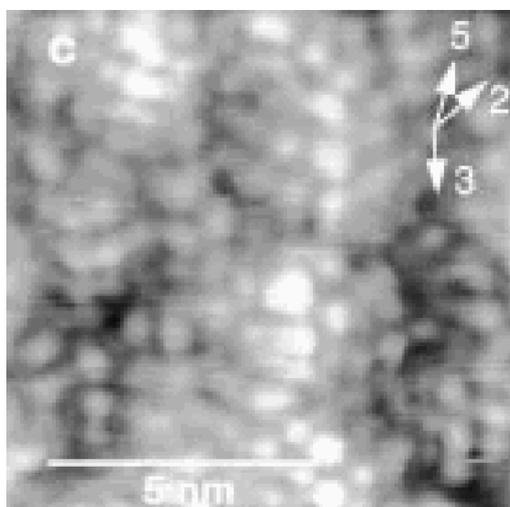


Figure VI-7 : Image STM sur une surface clivée en ultravide [25][26][27]. La structure est aussi dominée par des agrégats de taille nanométrique

On note, par ailleurs, que la surface du quasicristal apparaît aussi très rugueuse à petite échelle après clivage sous ultravide. La Figure VI-7 est une image de microscopie obtenue par Ph. Ebert [25][26][27] sur cette surface clivée, et elle montre une organisation dominée par les agrégats à l'échelle du nanomètre. Dans cette perspective, la différence entre les surfaces obtenues après clivage et après recuit au dessous de 900K mérite d'être rediscutée. L'introduction d'éléments nanométriques sans dispersion de taille marquée semble une nécessité dans les deux cas pour décrire la surface.

J. Alvarez *et al.* observent l'apparition d'un signal de surface, en diffraction, seulement après un recuit à 950K (Figure VI-8). A cette température il se produit une évolution complète et

irréversible de la surface. A partir de cette température, la surface apparaît plate et organisée à grande distance pour la diffraction des rayons X.

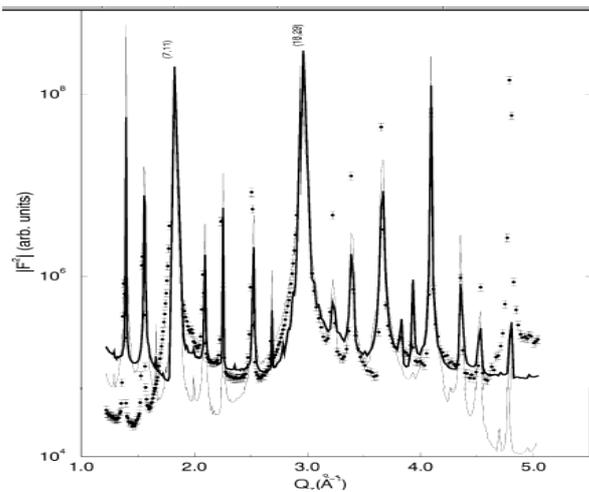


Figure VI-8 : Tige de diffraction  $00L$ , perpendiculaire à une surface de symétrie cinq. La ligne pointillée représente le signal de diffraction provenant d'une surface bombardée. La même mesure après recuit à 950K (ligne continue) montre l'apparition d'un signal de surface entre les pics de Bragg. J. Alvarez *et al.* [24]

Cette mesure contribue, avec les images STM, à cerner le problème de l'évolution de la morphologie en fonction de la température. En fait, les images de microscopie à effet tunnel, sur une surface préparée à haute température, ont montré une surface qui peut se décrire en terme de marches et de terrasses, plates à toutes les échelles. Dans ce cas, "plate" signifie que la rugosité de la terrasse est petite si elle est comparée à la hauteur de la plus petite des marches.

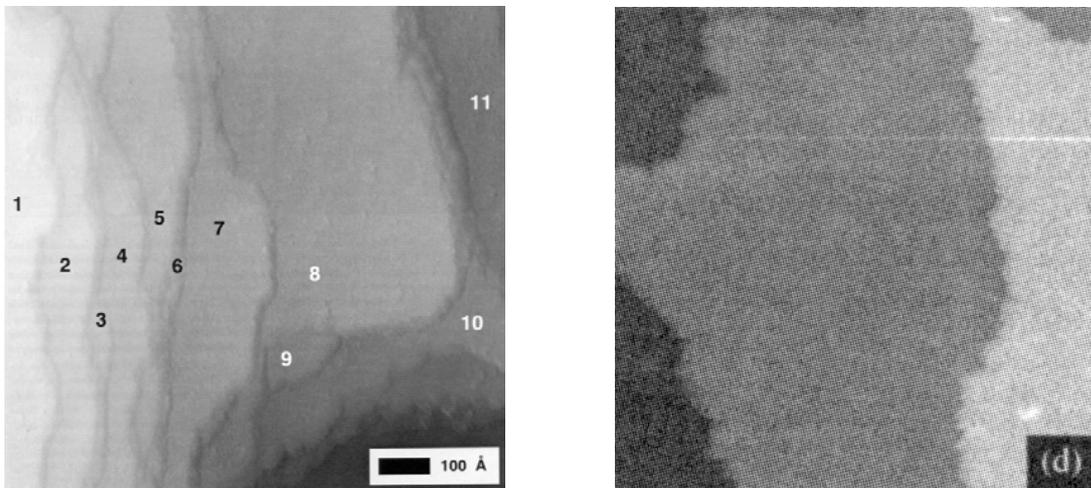


Figure VI-9 : Images STM sur deux surfaces recuites à une température supérieure à 900K. A gauche image  $1000 \times 1000 \text{ \AA}^2$  de T. Schaub avec une structure en marches et terrasses plates. A droite une surface analogue observée par C. Jenks [23][28] ( $1000 \times 1000 \text{ \AA}^2$ )

Les images de T. Schaub et C. Jenks [28] de la Figure VI-9 montrent la disparition complète des agrégats, après recuit à haute température. Les marches sont bien définies, même si elle restent

rugueuses. T. Schaub a montré que la suite de marches, que l'on observe dans l'image de gauche de la Figure VI-9, peut s'interpréter sur la base d'une suite de Fibonacci, faisant apparaître deux hauteurs de marche : une petite marche de 4.1 Å et une plus grande de 6.6 Å.

Dans la Figure 28 du chapitre I, nous avons tracé la distribution de la densité d'atomes perpendiculairement à un axe de symétrie cinq. Cette distribution fait apparaître une alternance de zones denses et vides. D'autre part, nous avons vu que l'analyse faite par M. Gierer des courbes  $I(V)$  en LEED montre que le plan de surface est composé d'aluminium ou d'aluminium et manganèse. Cette contrainte supplémentaire permet de retrouver, dans la structure du quasicristal en volume, les deux hauteurs de marches mesurées par T. Schaub, et leur succession apériodique.

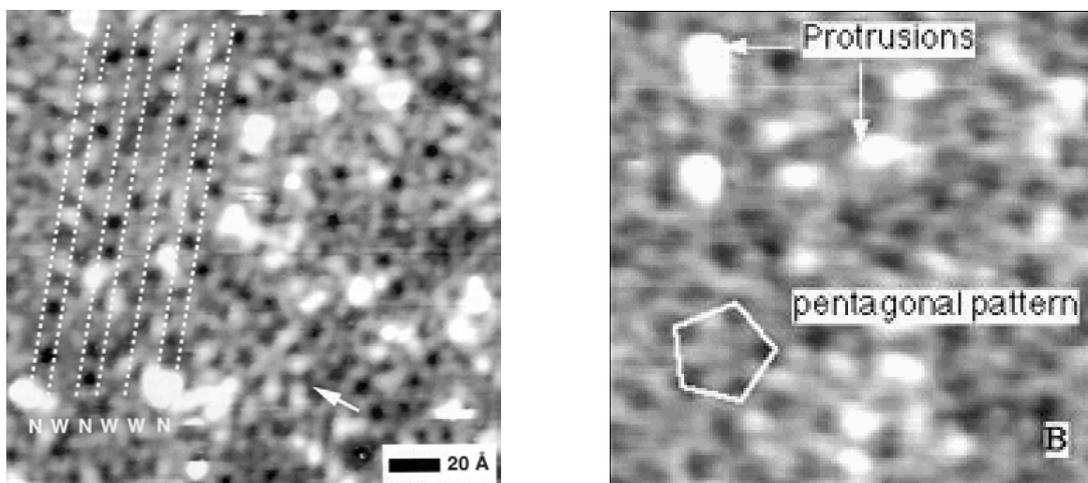


Figure VI-10 : Images STM à haute résolution sur des terrasses de la surface cinq, préparée par bombardement et recuit à haute température. A gauche image de T. Schaub ( $200 \times 200 \text{ \AA}^2$ ) et une images de J. Ledieu [14][15] à droite ( $100 \times 100 \text{ \AA}^2$ ).

C'est sur ces surfaces qu'ont été obtenues les images STM, avec la meilleure résolution, sur la surface de symétrie cinq de ce quasicristal (Figure VI-10)

Cette transition de la surface se produit entre 900K et 950K. A la même température, à la précision de la mesure, nous avons observé l'évolution de la réflectivité (chapitre III.B) et l'apparition d'une structure en marches et terrasses en AFM (chapitre IV.D.3).

- 
- [1] Z. Shen, C. J. Jenks, J. Anderegg, D. W. Delaney, T. A. Lograsso, P. A. Thiel and A. I. Goldman  
« Structure and Stability of the Twofold Surface of Icosahedral Al-Pd-Mn by Low-Energy Electron Diffraction and X-Ray Photoemission Spectroscopy »  
Phys. Rev. Lett. 78,6 (1997), pag 1050-1053
- [2] T. M. Schaub, D. E. Bürgler, H.-J. Güntherodt, J. B. Suck, M. Audier  
« Fivefold symmetric LEED patterns measured on Icosahedral  $\text{Al}_{68}\text{Pd}_{23}\text{Mn}_9$  »  
Proc. ICQ5, Avignon 1995
- [3] H. U. Nissen, R. Wessicken, C. Beeli and A. Csányi  
« AlMn quasicrystal aggregates with icosahedral morphology symmetry »  
Phil. Mag. B 57 (1988) 587-597
- [4] C. Beeli, T. Gödecke and R. Lück  
« Highly faceted growth shape of microvoids in icosahedral Al-Mn-Pd »  
Phil. Mag. Lett. 78, 5 (1998) 339-348
- [5] P. A. Thiel  
Communication privée
- [6] D. Naumovič, P. Aebi, C. Beeli, L. Schlapbach  
« Temperature-induced phase transition observed at a fivefold icosahedral quasicrystalline AlPdMn surface »  
Surf. Sci. 433-435 (1999) 302-306
- [7] D. Naumovič, P. Aebi, C. Beeli, L. Schlapbach  
« Temperature-Induced phase transition observed at Five-fold Icosahedral Quasicrystalline AlPdMn Surface »  
Proceeding of IVC-4, IC SS-10 Conference, Birmingham, Sept. 1998
- [8] Z. Shen, M. J. Kramer, C. J. Jenks, A. I. Goldman, T. A. Lograsso, D. W. Delaney, M. Heitzig, R. Raberg, P. A. Thiel  
« Crystalline surface structure induced by ion sputtering of Al-rich icosahedral quasicrystal »  
Phys Rev. B 58, 15 (1998) 9961-9971
- [9] F. Shi, Z. Shen, D. W. Delaney, A. I. Goldman, C. J. Jenks, M. J. Kramer, , T. A. Lograsso, P. A. Thiel, M. A. Van Hove  
« The surface of a  $\beta\text{-Al}(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{-(110)}$  film formed on an AlCuFe quasicrystal substrate, analyzed by dynamical LEED »  
Surf. Sci. 411 (1998) 86-98
- [10] M. W. Heitzig, O. L. Warren, Z. Shen, C. J. Jenks, T. A. Lograsso, P. A. Thiel  
« LEED investigation of a cubic AlPdMn (110) alloy »  
MRS Proceeding (Boston Fall Meeting 1998) 251-261

- [11] T. M. Schaub, D. E. Bürgler, H.-J. Güntherodt, J. B. Suck, M. Audier  
« The surface structure of icosahedral  $\text{Al}_{68}\text{Pd}_{23}\text{Mn}_9$  measured by STM and LEED »  
Appl. Phys A 61, 491-501 (1995) 491-501
- [12] T. M. Schaub, D. E. Bürgler, H.-J. Güntherodt, J. B. Suck  
« Investigation of the icosahedral quasicrystal  $\text{Al}_{68}\text{Pd}_{23}\text{Mn}_9$  by LEED and STM »  
Phys. B 96 (1994) 93-96
- [13] D. Naumovič  
« Study of the 5-fold and 2-fold  $i\text{-AlPdMn}$  surfaces by fully-hemispherical X-ray photoelectron diffraction »  
World Scientific (1997)
- [14] J. Ledieu, A. W. Munz, T. M. Parker, R. McGrath, R. D. Diehl, D. W. Delaney and T. Lograsso  
« Clustered, terraced and mixed surface phases of the  $\text{Al}_{70}\text{Pd}_{21}\text{Mn}_9$  quasicrystal »  
MRS Proceeding (Boston Fall Meeting 1998) 237-242
- [15] J. Ledieu, A.W. Munz, T.M. Parker, R. McGrath, R.D. Diehl, D.W. Delaney and T.A. Lograsso  
« Structural study of the five-fold surface of the  $\text{Al}_{70}\text{Pd}_{21}\text{Mn}_9$  quasicrystal »  
Surf. Sci. 433-435 (1999) 666-671
- [16] C. J. Jenks, S.-L. Chang, J. W. Anderegg, P. A. Thiel, D. W. Lynch  
« Photoelectron spectra of an  $\text{Al}_{70}\text{Pd}_{21}\text{Mn}_9$  quasicrystal and the cubic alloy  $\text{Al}_{60}\text{Pd}_{25}\text{Mn}_{15}$  »  
Phys. Rev. B 54, 9 (1996) 6301-6306
- [17] C. J. Jenks, D. W. Delaney, T. E. Bloomer, T. A. Lograsso, S.-L. Chang, Z. Shen, C.-M. Zhang, P. A. Thiel  
« Preparation of well defined sample of  $\text{AlPdMn}$  quasicrystals for surface studies »  
Appl. Surf Sci. 103, 4 (1996) 485-93
- [18] M. Gierer, M. A. Van Hove, A. I. Goldman, Z. Shen, S.-L. Chang, P. J. Pinhero, C. J. Jenks, J. W. Anderegg, C.-M. Zhang, P. A. Thiel  
« Fivefold surface of quasicrystalline  $\text{AlPdMn}$ : Structure determination using low-energy electron diffraction »  
Phys Rev. B 57, 13 (1998) 7628-7641
- [19] M. Gierer, M. A. Van Hove, A. I. Goldman, Z. Shen, S.-L. Chang, C. J. Jenks, C.-M. Zhang, P. A. Thiel  
« Structural analysis of the Fivefold Symmetric Surface of the  $\text{AlPdMn}$  Quasicrystal by Low Energy Electron Diffraction »  
Phys Rev. Lett. 78, 3 (1997) 467-470
- [20] T. M. Schaub, D. E. Bürgler, C. M. Schmidt, H.-J. Güntherodt  
« Investigation of non-Crystalline surfaces by scanning tunneling microscopy »

- 
- J. of Non-Crystalline Solid 205-207 (1996) 748-754
- [21] T. M. Schaub, D. E. Bürgler, H.-J. Güntherodt  
« Quasicrystalline structure of Icosahedral AlPdMn Resolved by Scanning Tunneling Microscopy »  
Phys. Rev. Lett. 73, 9 (1994) 1255-1258
- [22] T. Schaub  
« Untersuchung nichtperiodischer Oberflächen im Ultrahochvakuum mittels Rastertunnelmikroskopie »  
Ph.D. Thesis (Basel, 1994)
- [23] C. J. Jenks  
« Surface Characteristics of Quasicrystalline Materials : an Overview of Work Conducted at Ames Laboratory »  
MRS Proceedings, 553 (Fall Meeting 1998) 219-230
- [24] J. Alvarez, Y. Calvayrac, J. L. Joulaud and M. J. Capitan  
« Characterization of the five-fold plane surface of an Al 70.4 Pd 21.4 Mn 8.2 quasi-crystal by means of surface X-ray diffraction »  
Surf. Sci. 423 ( 1999) L251–L257
- [25] P. Ebert, M. Feuerbacher, N. Tamura, M. Wollgarten, K. Urban  
“Evidence for a cluster-based structure of AlPdMn single-quasicrystal”  
Phys. Rev. Lett. 77, 18 (1996), pag 3827-3830
- [26] Ph. Ebert, F. Yue and K. Urban  
“Surface structures of cleaved icosahedral AlPdMn single quasicrystals after heat treatment”  
Phys. Rev. B 57, 5 (1998) 2821-2825
- [27] Ph. Ebert, F. Kluge, B. Grushko and K. Urban  
« Evolution of the composition and structure of cleaved and heat-treated icosahedral Al-Pd-Mn quasicrystal surfaces »  
Phys. Rev. B 60, 2 (1999) 874-880
- [28] P. A. Thiel, A. I. Goldman and C. J. Jenks  
« Physical Properties of Quasicrystals – Surface Science of Quasicrystals »  
Springer collection in Solid-State science, ed. Stadnik, 126 (1999) 327-359



## VII – CONCLUSION

Cette discussion suggère une vision synthétique de la surface cinq du quasicristal AlPdMn. Nous la proposons en conclusion.

On peut conclure que cette surface montre deux aspects morphologiques différents, suivant la température de recuit : au dessous de 900K la morphologie est dominée à grande échelle par des marches longues et bien définies, alors que la notion d'agrégat est indispensable pour décrire la morphologie à petite échelle. Par contre les recuits à une température supérieure à 900K stabilisent une structure en marche et terrasses à toutes les échelles, jusqu'au nanomètre. Ces observations sont basées, pour l'essentiel, sur les mesures en AFM et en STM, qui sont des techniques d'analyse locale. Seule la répétition des observations garantit la reproductibilité du résultat. Les images AFM sur des endroits très différents et sur plusieurs échantillons ont souligné que cette structure rugueuse, après recuit à basse température, est la caractéristique dominante de cette surface.

Il reste à mettre en relation ces deux morphologies avec la structure atomique de la surface. Grâce à l'analyse de M. Gierer *et al.*, cette structure est connue pour la surface recuite à haute température ( $T < 900\text{K}$ ), mais elle reste inexplorée pour la structure après recuit à basse température.

Cette structure peut être étudiée et elle peut être mise en relation avec la structure du quasicristal massif par des expériences supplémentaires de diffraction de rayons X et de génération d'ondes stationnaires.

La connaissance de cette structure permettra, probablement, de relier ces deux morphologies différentes à la description du quasicristal en terme de plans denses ou de clusters.

Les questions expérimentales ouvertes sont nombreuses : changement de structure, rôle des phases suggéré par J. Alvarez, extension de la transformation, perpendiculaire à la surface.

Sur la surface rugueuse, on se trouve devant une organisation de la surface différente suivant les échelles, avec des marches de faible hauteur à la définition incertaine et extrêmement rugueuses.

La présence de clusters semble un élément essentiel de la structure à courte échelle.

A partir de cette identification s'ouvre la possibilité d'étudier l'organisation spécifique de cette surface, et enfin d'aborder expérimentalement les mécanismes de croissance et de lier cette structure de surface à sa réactivité et à ses propriétés électroniques.





## RESUME DE LA THESE

Les quasicristaux sont des matériaux non périodiques, avec un ordre d'orientation à longue portée et qui présentent un axe de symétrie d'ordre cinq. La physique des surfaces ne permet pas de décrire, a priori, la structure et la morphologie de la surface d'un quasicristal.

Nous avons donc étudié les aspects structuraux et morphologiques de la surface de symétrie cinq du quasicristal AlPdMn. Cette surface a été préparée par bombardement ionique et recuit sous ultravide.

Nous avons exploré le diagramme de phase de cette surface en fonction de la température du recuit : après bombardement et recuit à basse température, on observe l'apparition d'une phase cristalline en épitaxie sur le quasicristal. Un recuit à plus haute température ( $T > 700\text{K}$ ) permet d'obtenir une surface quasicristalline de bonne qualité. La composition chimique de la surface a été caractérisée par spectroscopie d'électrons (Auger et XPS) et sa structure par diffraction d'électrons lents (LEED).

Des mesure de microscopie en champ proche (AFM à l'air et STM sous ultra vide) et de diffraction des rayons X in situ ont montré que la morphologie de cette surface est dominée, à l'échelle du micron, par une structure en terrasses et marches macroscopiques et, à l'échelle du nanomètre, par une structure en clusters. Nous avons observé que des recuits à plus haute température ( $T > 900\text{K}$ ) induisent une transformation irréversible de la surface, qui évolue vers une surface "plate" et qui peut se décrire en terme de marches et terrasses jusqu'à l'échelle du nanomètre.

Dans la dernière partie de la thèse, on présente une expérience de génération d'ondes stationnaires dans le quasicristal. Nous avons montré la réponse de la surface du quasicristal au passage d'une onde stationnaire et la possibilité de sonder, par cette technique, la relation de cohérence entre la surface et le volume du quasicristal.

## MOTS CLEFS

QUASICRISTAL

STRUCTURE DE SURFACE

MORPHOLOGIE DE SURFACE

MICROSCOPIES EN CHAMP PROCHE

ONDES STATIONNAIRES DE RAYONS X

REFLECTIVITE X