

CHAPITRE VII :

Etude de la face $Cu_3Au(1,1,1)$

VII-A. Introduction

Dans le chapitre précédent nous avons montré que la face $\text{Cu}_{83}\text{Pd}_{17}(1,1,5)$ se comporte différemment de la face $\text{Cu}_{83}\text{Pd}_{17}(1,1,11)$. Dans cette étude, concernant l'influence de l'ordre chimique sur la morphologie de surface, nous nous sommes intéressés à un autre alliage : Cu_3Au . Ces deux alliages, $\text{Cu}_{83}\text{Pd}_{17}$ et Cu_3Au , possèdent la même structure A_3B -CFC et présentent une transition ordre (L1_2) - désordre (A1) chimique du premier ordre. Cependant ils diffèrent en plusieurs points :

- Le plan terminal dans la direction $[001]$ est mixte dans le cas de Cu_3Au [1] et pur cuivre dans le cas de $\text{Cu}_{83}\text{Pd}_{17}$ [2,3].
- Dans Cu_3Au , les parois d'antiphase en volume présentent des orientations préférentielles selon les faces de la maille élémentaire cubique [4,5], contrairement à $\text{Cu}_{83}\text{Pd}_{17}$ où toutes les orientations sont observés [6]. Du fait de leurs orientations, les parois d'antiphase dans Cu_3Au sont conservatives [4]. Cette orientation préférentielle traduit une interaction entre atomes premiers voisins très supérieure à l'interaction entre atomes seconds voisins.

Bien que ces deux alliages présentent les mêmes symétries, ces différences dans leur tendance à l'ordre peut se traduire par des comportements différents au niveau de la surface.

De plus, Reichert *et al.* [7] ont étudiés par diffraction de rayons X la mise en ordre en présence d'une surface sur un échantillon de $\text{Cu}_3\text{Au}(100)$. Ils ont observé une mise en ordre très anisotrope avec la formation de grands domaines au niveau de la surface. Ce résultat montre qu'il n'y a pas d'émergence de parois d'antiphase à la surface. Ceci contraste avec les observations par STM réalisées sur la face $\text{Cu}_{83}\text{Pd}_{17}(1,1,11)$ où les parois d'antiphase sont apparentes [8,9]. L'absence de parois d'antiphase à la surface $\text{Cu}_3\text{Au}(100)$ peut être due, soit à la nature de l'alliage, soit au fait qu'il s'agit d'une surface plate. L'étude d'une face vicinale de l'alliage Cu_3Au va permettre de répondre à cette question.

Du point de vue expérimental, l'alliage de Cu_3Au présente l'intérêt d'avoir une température critique suffisamment basse (663 K [10]) pour permettre une étude de la transition avec le microscope à effet tunnel à température variable disponible au laboratoire, dont la température maximale de fonctionnement est de 700 K.

VII-B. Choix du système

Tout comme $\text{Cu}_{83}\text{Pd}_{17}$ (Chapitre VI-B), nous avons choisi la composition de l'alliage Cu-Au de façon à se placer au point congruent du diagramme de phases qui correspond à la composition idéale $\text{Cu}_{75}\text{Au}_{25}$ (cf. Figure VII-1). Le respect de la stœchiométrie idéale Cu_3Au implique que sous la température critique $T_C=663$ K [10], le cristal sera parfaitement ordonné, contrairement au $\text{Cu}_{83}\text{Pd}_{17}$ qui comporte une certaine quantité de désordre.

Pour cette étude nous avons choisi l'orientation (1,1,11) afin de comparer la morphologie de cette face par rapport à celle de la face de $\text{Cu}_{83}\text{Pd}_{17}(1,1,11)$ qui présente une structure en marches appariées.

Deux échantillons ont été étudiés :

Le premier présente une concentration en Au légèrement supérieure à la stœchiométrie idéale : $\text{Cu}_{73.25}\text{Au}_{26.75}$. L'angle de coupe de la face $\text{Cu}_3\text{Au}(1,1,11)$ par rapport au plan (001) est $\phi_0=7.32^\circ$. Contrairement à notre demande, l'échantillon fourni présente un angle de coupe $\phi_0=6.2 \pm 0.3^\circ$, correspondant à une orientation (1,1,13) ($\phi_0=6.21^\circ$).

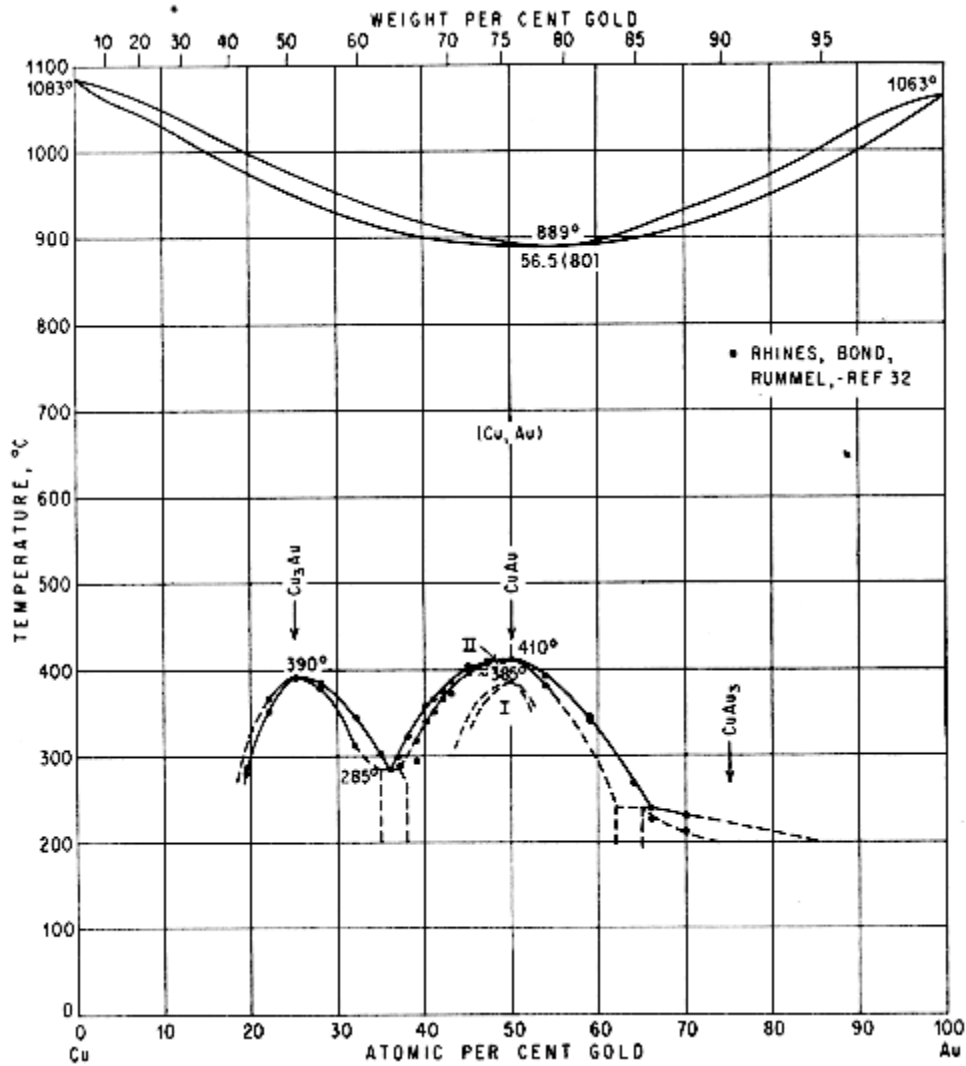


Figure VII-1 : Diagramme de phase simplifié du système Cu-Au, tiré de [10].

Un excès d'Au de quelques % par rapport à la concentration idéale peut conduire à un comportement radicalement différent en température [11]: Un excès de 3% sur la concentration atomique de Au conduit à une transition ordre désordre en surface de 20 K supérieure à celle du volume ($T_C(\text{Cu}_{72}\text{Au}_{28})=644.5 \text{ K}$). De plus, dans ce domaine de concentration il existe des structures ordonnées à longues périodes. Nous avons alors décidé d'utiliser un deuxième échantillon ayant une concentration en Au légèrement inférieure à la stœchiométrie idéale : $\text{Cu}_{75.77}\text{Au}_{24.23}$. Néanmoins, l'échantillon fourni présente, tout comme le premier échantillon, une erreur dans l'angle de coupe par rapport à la face (1,1,1) souhaitée ($\phi_0=7.32^\circ$). En effet, l'angle de coupe de cet échantillon ($\phi_0=6.60 \pm 0.04^\circ$) est proche de l'orientation (1,1,12) ($\phi_0=6.72^\circ$). Cette désorientation conduit à une marche en moins tous les 175 Å par rapport à l'orientation (1,1,11). Ne pouvant obtenir, dans un temps raisonnable, un autre échantillon avec la bonne orientation, nous avons conservé celui-ci. La faible

désorientation par rapport à l'orientation désirée ne devant, a priori, conduire à aucune modification importante de la morphologie de la surface par rapport à l'orientation $(1,1,11)$.

Le premier échantillon $\text{Cu}_{73.25}\text{Au}_{26.75}(1,1,13)$ a été étudié par STM à température ambiante et par diffraction d'atomes d'hélium. Le second $\text{Cu}_{75.77}\text{Au}_{24.23}(1,1,12)$ nous a servi pour l'étude, en température, par microscopie à effet tunnel à température variable (STM-VT) et par diffraction d'hélium.

VII-C. Etude par microscopie à effet tunnel à température ambiante

VII-C.1. Préparation de l'échantillon

L'étude par microscopie à effet tunnel à la température ambiante a été réalisée sur le premier échantillon : $\text{Cu}_3\text{Au}(1,1,13)$.

L'échantillon étudié a été découpé dans un monocristal de Cu_3Au par électroérosion, puis poli mécaniquement et électrochimiquement (10% en volume d'acide perchlorique, 90% acide acétique, $V_{\text{DC}}=15$ V polarisation + sur l'échantillon, contre électrode en cuivre). Dans l'enceinte ultra-vide l'échantillon est nettoyé par une succession de bombardements ioniques (Ar^+ , $I_{\text{Ar}^+}=4\mu\text{A}$, 600 eV, 1h). Chaque bombardement est suivi d'un recuit à 770 K (T_C+110 K) durant une trentaine de minutes afin de rétablir la stœchiométrie superficielle détruite durant le bombardement. La température de l'échantillon est ensuite abaissée à T_C-20 K afin que le cristal s'ordonne. Différents temps de recuit à T_C-20 K ont été réalisés. Avant d'enregistrer des images, l'échantillon est maintenu à température ambiante durant au moins 3 h, temps nécessaire pour équilibrer les marches sur une face vicinale de cuivre.

VII-C.2. Description des images STM

L'image STM représentée Figure VII-2 est caractéristique des images observées à température ambiante après un recuit à T_C-20 K de 18 h. Sur cette image les marches sont verticales et les bords de marches sont orientés vers la droite. Afin de mieux repérer les marches, la dérivée des hauteurs est calculée sur toute l'image :

$$(VII-1) \quad \frac{dz(X,Y)}{dX} = z(X+1,Y) - z(X,Y) .$$

avec $z(X,Y)$ la hauteur en chaque pixel sur l'image.

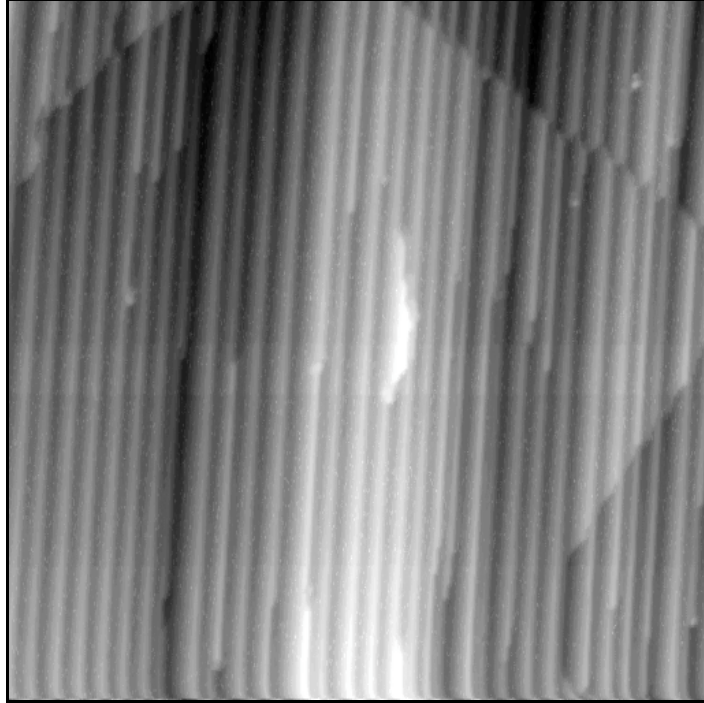


Figure VII-2 : Image STM ($1024\text{\AA} \times 1024\text{\AA}$) du $\text{Cu}_3\text{Au}(1,1,13)$ enregistrée à la température ambiante, après un recuit de la surface de 18 h à $T_C - 20$ K. ($V_s = -1$ V, $I = 0.9$ nA)

L'image dérivée est représentée Figure VII-3. Les bords de marches, correspondant à une forte pente négative, apparaissent sous forme de lignes grises, alors que les terrasses de pente constante sont en blanc (domaine central). Les terrasses des domaines périphériques ont ensuite été grisées afin de bien les distinguer. Cette structure en domaines sera décrite plus loin, nous nous intéressons pour l'instant au domaine ordonné central. On observe que les marches sont appariées.

Sur l'image de la Figure VII-3, les marches séparées par la distance minimum d'approche (terrasses de $0.5 a_0$) apparaissent sous la forme d'un fin trait noir. Lorsqu'une paire de marches est légèrement séparée (terrasses de $1.5 a_0$, majoritaires sur cette image) le trait est plus épais et gris. On peut également noter que ces marches comportent peu de crans. On note aussi que le réseau de marches doubles n'est pas très régulier.

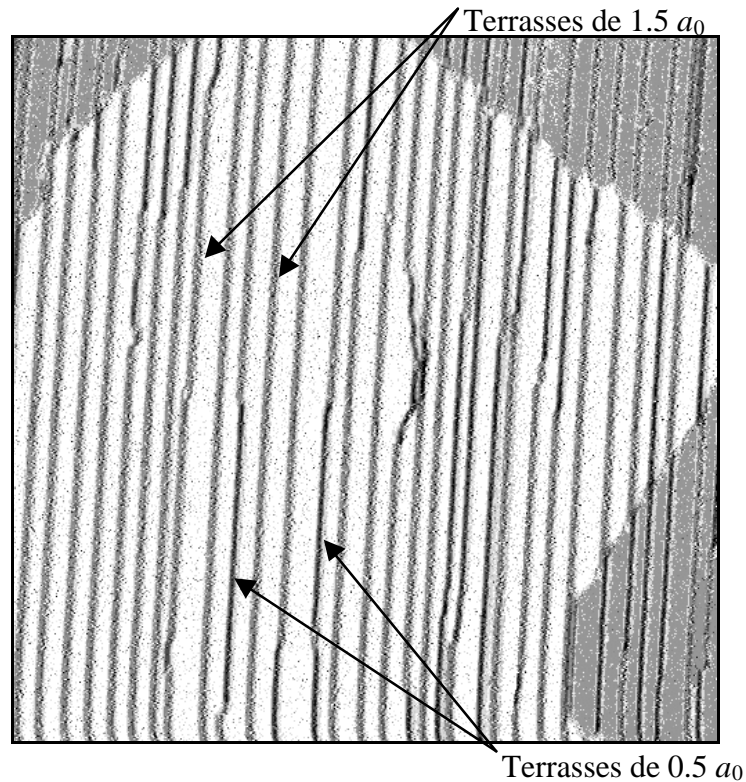


Figure VII-3 : Dérivée de l'image Figure VII-2 ($1024\text{\AA}\times 1024\text{\AA}$).

Sur quelques images, la résolution atomique a pu être obtenue en bords de marches. Sur l'image STM représentée sur la Figure VII-4, on observe une modulation de hauteur de la pointe le long du bord de marches supérieures. La modulation du bord de marches inférieures n'est pas apparente sur l'image en niveaux de gris, mais est observable en analysant les lignes de balayage STM. La Figure VII-5 montre les modulations du bord de marches supérieures le long du segment (A1-A2) et inférieur (B1-B2). La période de modulation est de $4.8\pm 0.6\text{\AA}$ pour la marche supérieure et de $2.4\pm 0.6\text{\AA}$ pour la marche inférieure.

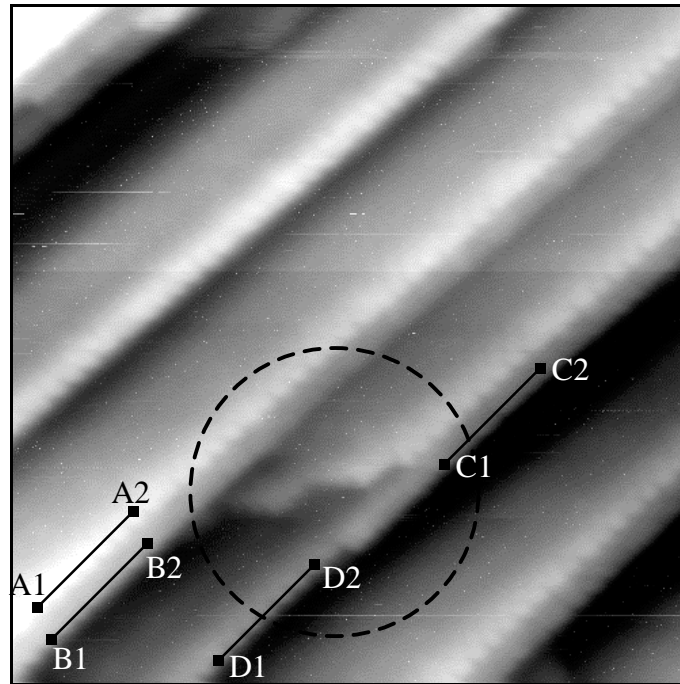


Figure VII-4 : Image STM ($150\text{\AA}\times 150\text{\AA}$) de $\text{Cu}_3\text{Au}(1,1,13)$ avec la résolution atomique enregistrée à la température ambiante, après un recuit de la surface de 1 h à T_C-20 K.

Près du point C1, on observe le dédoublement d'une paire de marches qui conduit à la formation d'un triplet de marches (sous A1-A2), tandis que la marche (D1-D2) est simple. ($V_s=-1$ V, $I=1.36$ nA)

La distance de 2.4 ± 0.6 Å mesurée correspond à la distance entre atomes premiers voisins (2.65 Å). Tous les atomes du bord de marches inférieures sont donc visibles. Pour la marche supérieure, la modulation est de 4.8 ± 0.6 Å. Cette distance peut être interprétée comme l'observation d'un atome sur deux, liée au contraste chimique entre les atomes de Cu et Au. Ceci suggère que les terrasses sont mixtes Cu-Au tandis que le plan sous-jacent est pur Cu. Cette interprétation est en accord avec la structure de volume de l'alliage ordonné (succession de plans purs Cu et mixtes Cu-Au) et avec des expériences de diffusion d'ions [1] montrant la même terminaison Cu-Au sur la face $\text{Cu}_3\text{Au}(001)$ dans la phase ordonnée.

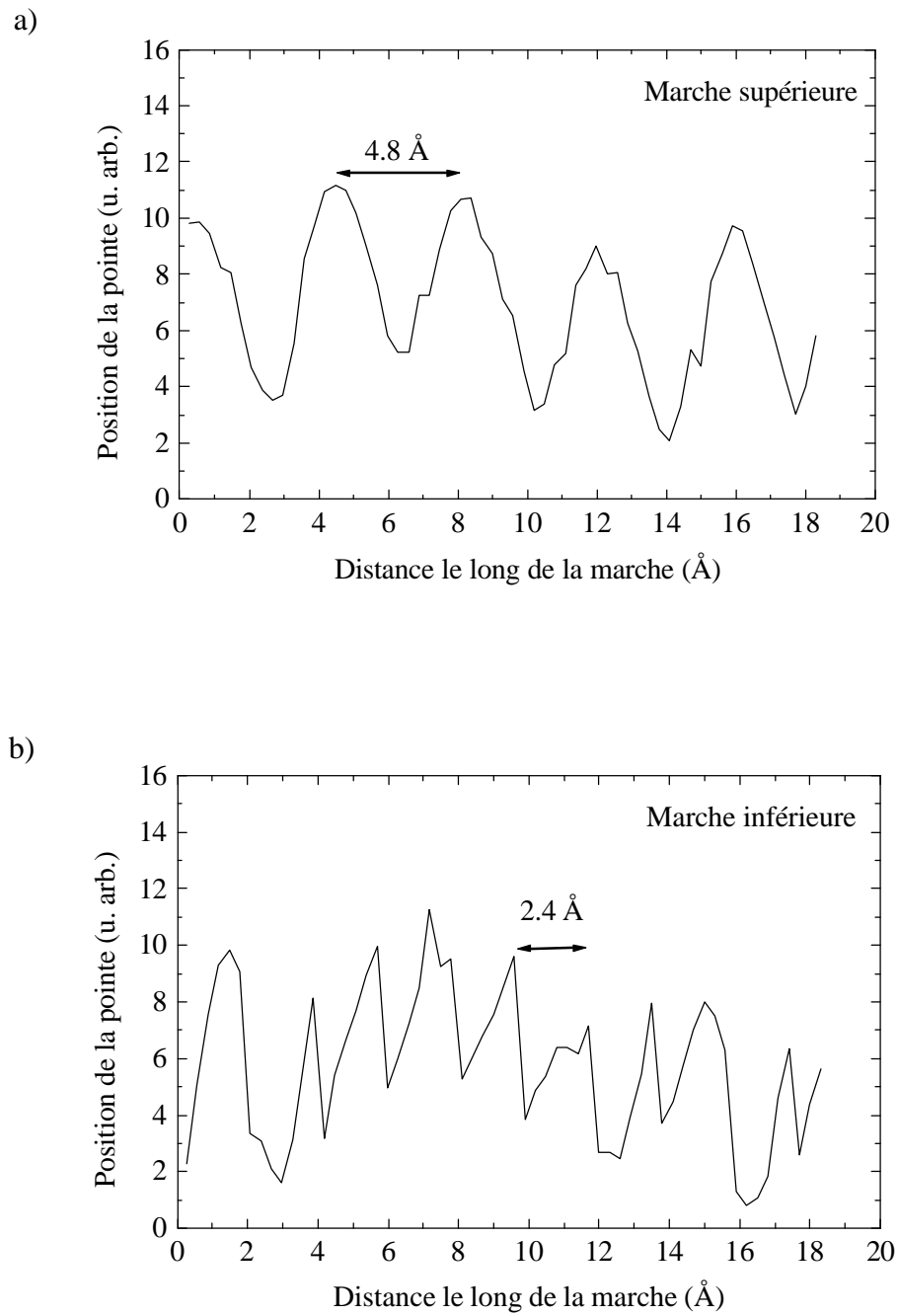


Figure VII-5 : Modulation de la distance pointe-surface le long des bords de marches :
 a) sur la marche supérieure ((A1-A2) Figure VII-4),
 b) sur la marche inférieure ((B1-B2) Figure VII-4).

La Figure VII-6 résume la structure observée de la surface de l'alliage dans l'état parfaitement ordonné : les marches sont appariées, la structure $L1_2$ donne une alternance de plans mixtes Cu-Au et de plans purs Cu en volume. Le plan terminal des terrasses est toujours mixte.

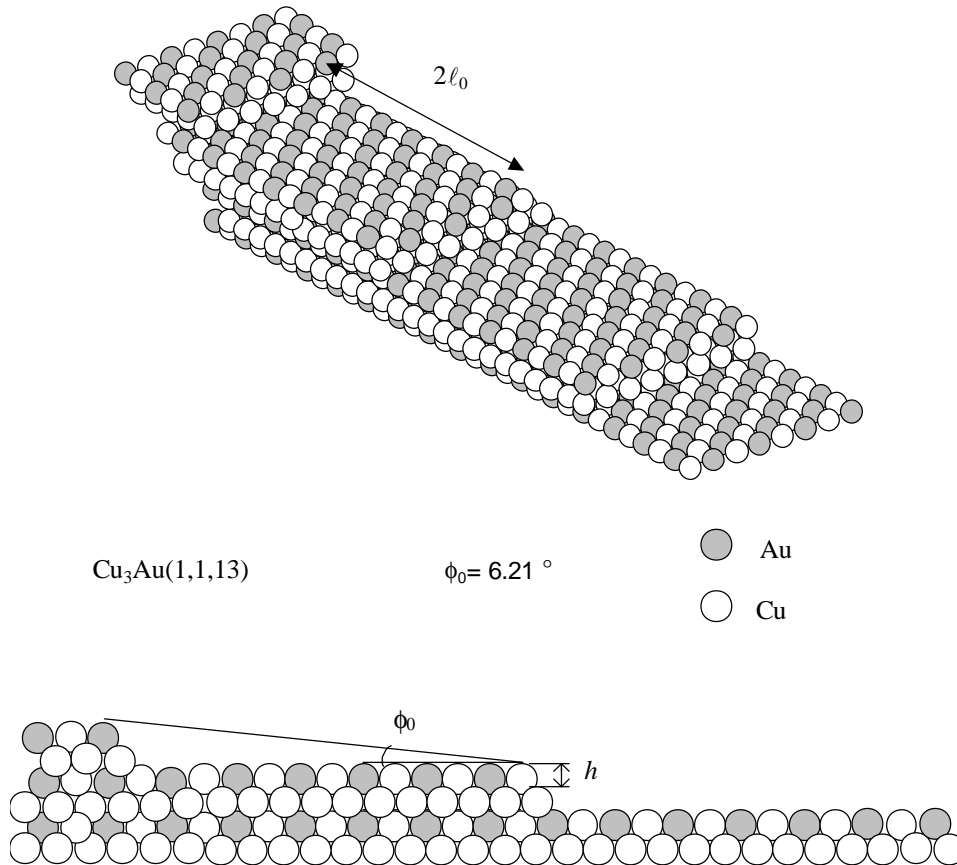


Figure VII-6 : Représentation de la face $\text{Cu}_3\text{Au}(1,1,13)$ dans la phase ordonnée.

Ce résultat est à rapprocher de l'observation de marches de hauteur double, très droites, alignées dans la direction $[110]$ sur une face plate de $\text{Cu}_3\text{Au}(100)$ [12]. Ce rapprochement tend à montrer que pour les grandes largeurs de terrasses, les marches sont appariées. Du point de vue théorique, un calcul de minimisation d'énergie pour les faces $(1,1,3)$ et $(1,1,5)$ à $T=0$ K, montre que la structure en marches appariées avec des terrasses de composition mixte est favorisée [13].

Intéressons nous, à présent, à la structure en domaine de la Figure VII-3. Sur cette image ont été représentés en blanc et en gris des domaines séparés par des défauts dans le réseau de marches appariées. Ces défauts correspondent à un dédoublement des marches qui se recombinent ensuite rapidement avec les marches adjacentes pour redonner deux marches appariées (voir schéma Figure VII-7). Ces défauts sont alignés et définissent ainsi des parois

qui divisent la surface en domaines (gris et blanc sur la Figure VII-3). A l'intérieur de chaque domaine, les marches sont parfaitement appariées.

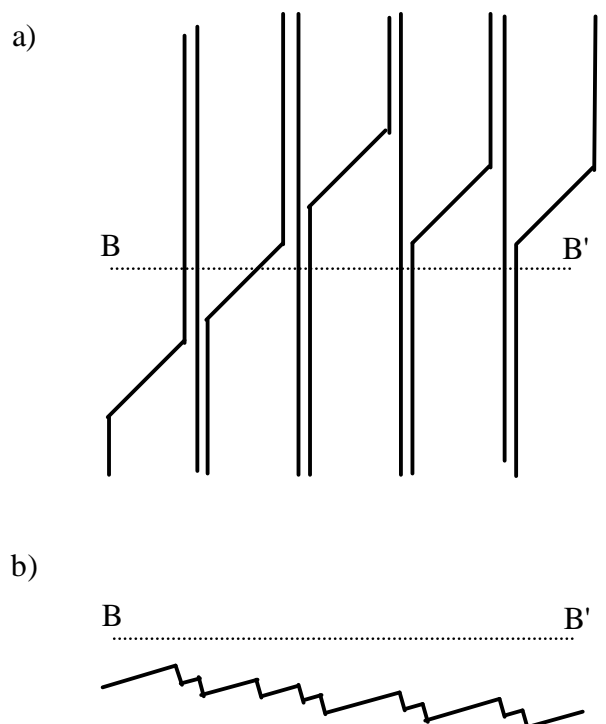


Figure VII-7 : Schéma du désappariement et du réappariement des marches au voisinage d'une paroi d'antiphase : a) vue de dessus, b) coupe de volume selon BB'.

Afin de comprendre l'origine de ce dédoublement, on peut suivre une marche lors du passage d'un domaine ordonné à un autre sur l'image avec la résolution atomique (Figure VII-4). Les profils des segments le long d'une même marche (C1-C2) et (D1-D2) de part et d'autre du dédoublement sont représentés sur la Figure VII-8. On retrouve les modulations de $2.4 \pm 0.6 \text{ \AA}$ sur la partie droite de la marche (C1-C2) et $4.8 \pm 0.6 \text{ \AA}$ le long de (D1-D2).

Ce changement de modulation peut être interprété comme un changement de nature chimique (pur Cu \leftrightarrow mixte Cu-Au) des plans atomiques (001). Nous observons donc l'émergence d'une **paroi d'antiphase** à la surface (Figure VII-4). Cette paroi d'antiphase, impliquant un changement de nature des plans (001), est de type [101] ou [011] comme définie paragraphe V-E.2. (On rappelle qu'une paroi de type [110] n'entraîne pas de changement dans l'ordre des plans et ne peut être vue par l'intermédiaire du dédoublement des marches, seulement 2/3 des parois sont visibles).

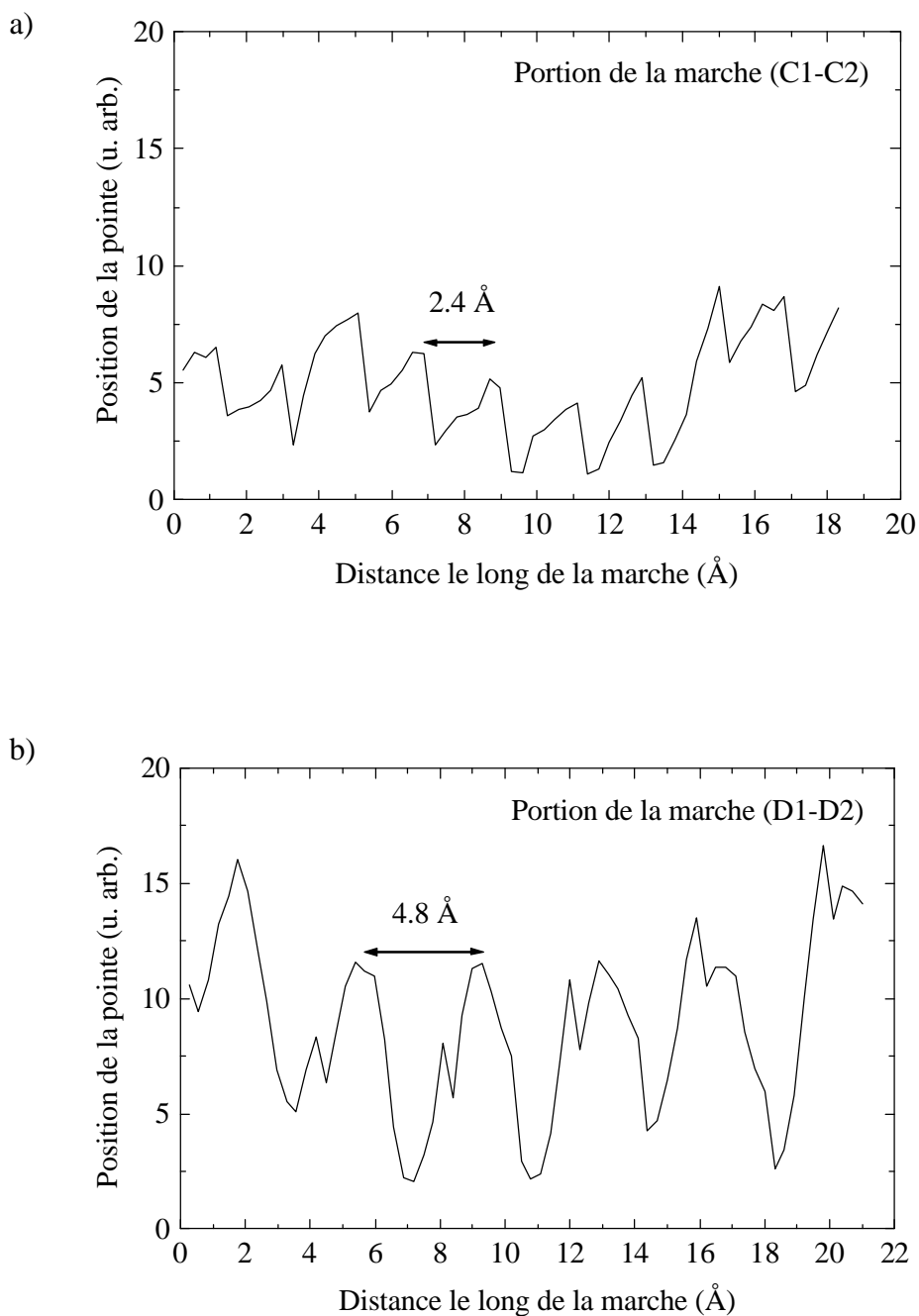


Figure VII-8 : Modulation de la distance pointe-surface le long du bord de marche :
a) Avant le dédoublement ((C1-C2) Figure VII-4),
b) Après le dédoublement ((D1-D2) Figure VII-4).

Le dédoublement local des marches conduit donc à observer une géométrie que l'on peut schématiser de la façon suivante (Figure VII-9) :

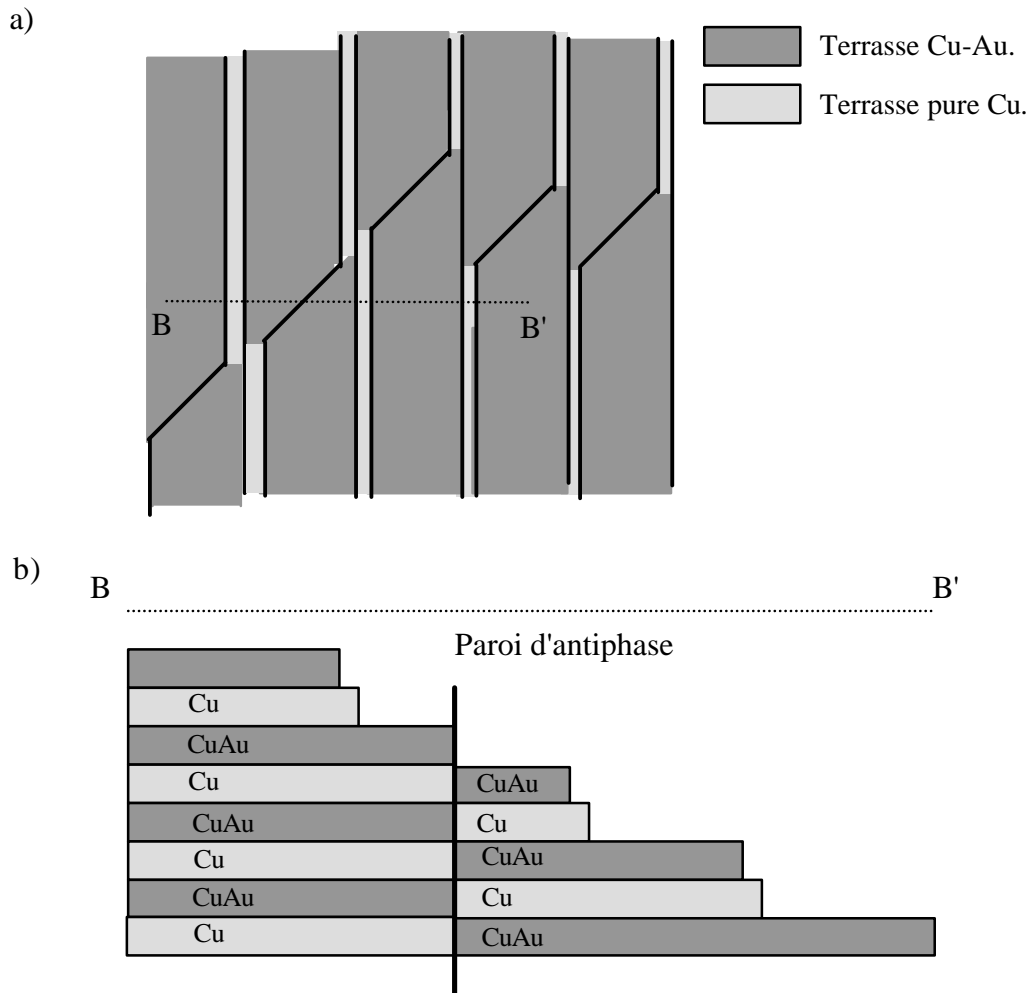


Figure VII-9 : Représentation schématique de la surface traversée par une paroi d'antiphase de type $[101]$ ou $[011]$ (cf. paragraphe V-E.2.) :

a) vue de dessus,
 b) coupe de volume selon BB'.

Il est remarquable que les parois d'antiphase observées sont orientées principalement dans les directions $[100]$ et $[010]$ (voir Figure VII-3). Cette observation est similaire à celles faites en volume par microscopie électronique à transmission montrant que les parois sont orientées selon les directions du cube $[4,5]$. On observe donc en surface et en volume un comportement similaire des parois.

VII-C.3. Cinétique de mise en ordre

Le dédoublement local des marches permet de localiser les parois d'antiphase à la surface. Ceci permet de suivre aisément l'évolution de la taille des domaines dans le plan de surface.

Pour ceci, après des temps de recuit à $\Delta T = T_C - T = 20$ K allant de 5 mn. à 18 h suivis d'une trempe, la surface a été imagée à température ambiante. L'évolution de la taille des domaines est visible sur la Figure VII-10, sur laquelle sont représentées trois images enregistrées après un recuit de 5 mn., 4 h et 18 h. On observe que les domaines grossissent au cours du temps de recuit et que les parois s'orientent majoritairement dans les directions $[100]$ et $[010]$.

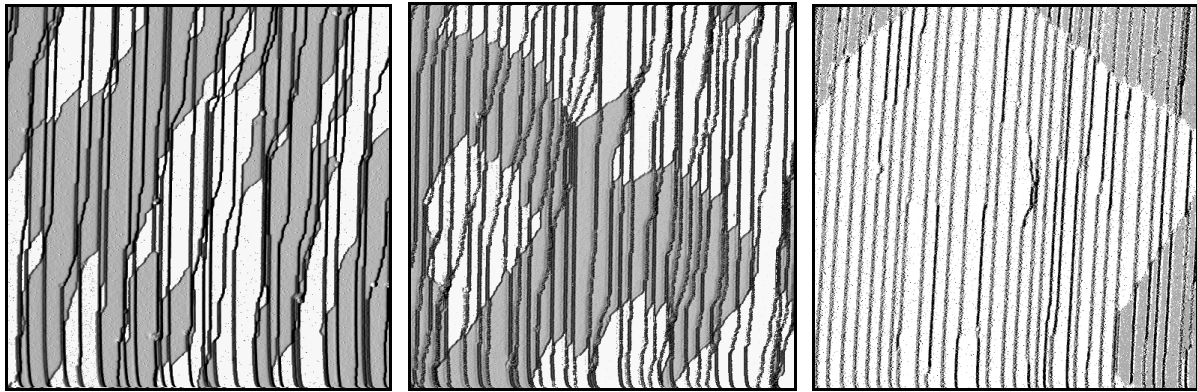


Figure VII-10 : Images STM de $1024 \text{ \AA} \times 1024 \text{ \AA}$ de $\text{Cu}_3\text{Au}(1,1,13)$ enregistrées à la température ambiante après, de la gauche vers la droite, un recuit de 5 mn., 4 h et 18 h à $T_C - 20$ K. Les zones grises et blanches sont associées à différents domaines d'appariement des marches.

En mesurant sur les images la longueur des parois de domaines d , on peut remonter à leur taille caractéristique Λ en tenant compte du fait qu'en surface seules $2/3$ des parois sont visibles. Ces deux quantités sont reliées par :

$$(VII-2) \quad d \approx \frac{2}{3} N \cdot (2 \Lambda)$$

avec N le nombre de domaines sur l'image, définie par :

$$(VII-3) \quad N \approx \frac{S}{\Lambda^2} ,$$

où S est la surface de l'image.

On obtient donc la relation suivante :

$$(VII-4) \quad \Lambda \approx \frac{4S}{3d} .$$

Pour chaque temps de recuit la taille caractéristique des domaines a été déterminée en faisant la moyenne sur au moins 10 images de 1024Å × 1024Å. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure VII-11. Sur cette figure, sont également représentées les tailles de domaines mesurées en volume par diffraction X par T. Hashimoto *et al.* [14] et G. E. Poquette et D. E. Mikkola [15].

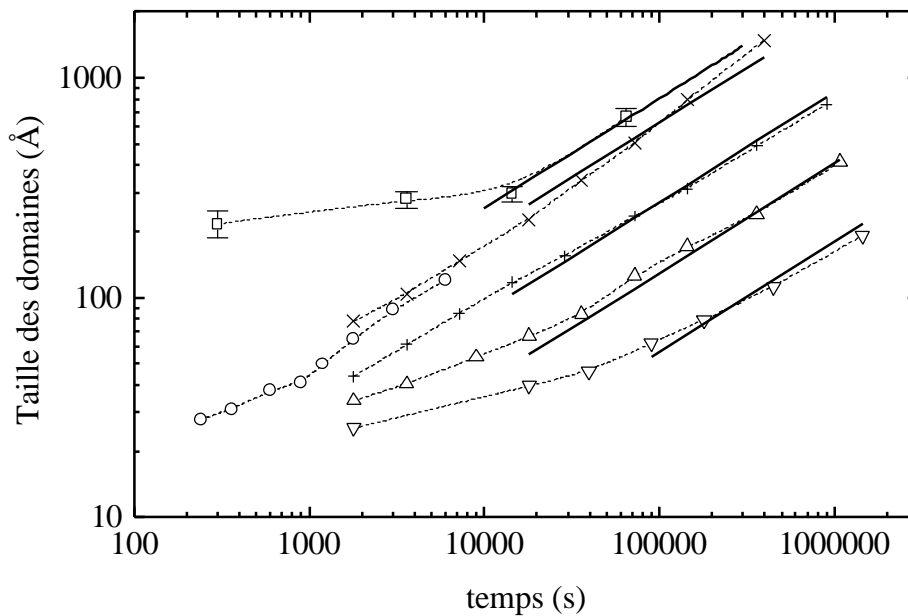


Figure VII-11 : Taille des domaines en fonction du temps de recuit à $\Delta T = T_C - T$ sous T_C .
 ? : taille déduite de l'étude STM. Taille des domaines en volume mesurée par diffraction X par G. E. Poquette et D. E. Mikkola [15] à $\Delta T = 90$ K (?), 65 K (?), 40 K (+) et 15 K (×).
 O : résultats obtenus en volume par diffraction X par T. Hashimoto *et al.* [14] à $\Delta T = 5$ K.
 — : ajustement avec la loi en $t^{1/2}$ donnée par le modèle de S.M. Allen et J.W. Cahn [16].

Quantitativement, les résultats obtenus par STM à $\Delta T = 20$ K aux temps longs sont tout à fait compatibles avec ceux obtenus par G. E. Poquette et D. E. Mikkola [15] à $\Delta T = 15$ K. Cependant, la taille des domaines mesurée par STM aux temps courts est très supérieure aux mesures de volume. Il faut tout d'abord remarquer que dans le cas de notre étude, les domaines ne sont visibles que par un changement dans l'appariement des marches. Les domaines de taille inférieure à la distance moyenne entre marches doubles (≈ 30 Å) ne sont donc pas observables, ce qui entraîne une surestimation de la taille des domaines pour les

temps courts. De plus, un effet de la surface sur la taille des domaines aux temps courts reste possible.

S.M. Allen et J.W. Cahn [16] (voir Chapitre V) ont montré que l'évolution de la taille des domaines dans un processus de mise en ordre à paramètre d'ordre non conservé est en $t^{1/2}$. Ce comportement est bien observé pour les résultats de G. E. Poquette et D. E. Mikkola [15] aux temps longs. Aux temps courts on remarque une évolution plus lente aux faibles températures de recuit ($\Delta T=65$ K et 90 K). Il faut tout d'abord noter que la loi en $t^{1/2}$ obtenue par S.M. Allen et J.W. Cahn n'est valable que pour les temps longs, lorsque les domaines sont bien formés et de taille suffisante pour définir une courbure. J.W. Cahn [17] fait aussi remarquer que l'anisotropie des parois dans Cu₃Au rend le problème plus complexe.

Par manque de disponibilité du microscope, nous n'avons pas pu poursuivre plus en détail ce type d'expérience. Elle nous a cependant permis de montrer l'émergence des parois d'antiphase et une évolution (aux temps longs et pour la température de recuit choisie) compatible avec celle du volume.

Cette étude cinétique nous a aussi permis de préciser les conditions expérimentales pour l'étude de la morphologie d'équilibre des marches pour laquelle il est nécessaire d'avoir de grandes tailles de domaines ordonnés (des tailles supérieures à 800 Å sont obtenues pour des temps de recuit supérieurs à 18 h, à $\Delta T=20$ K).

VII-C.4. Conclusion de l'étude de la face Cu₃Au(1,1,13) à température ambiante

Nous avons montré au cours de cette étude de Cu₃Au (1,1,13) à température ambiante que :

- **Les marches sont appariées dans la phase ordonnée.**
- **Les terrasses séparant les marches doubles sont mixtes Cu-Au**, en accord avec les expériences de diffusion d'ions [1].
- **Les parois d'antiphase sont visibles en surface** et présentent, comme en volume, des orientations préférentielles dans les directions [100] et [010].
- **L'évolution de la taille des domaines ordonnés en surface est compatible avec les mesures en volume.**

VII-C.5. Comparaison avec la face $\text{Cu}_{83}\text{Pd}_{17}(1,1,11)$

Comparaison face plate - face vicinale

Cette étude de $\text{Cu}_3\text{Au}(1,1,13)$ et celle menée sur $\text{Cu}_{83}\text{Pd}_{17}(1,1,11)$ par S. Goapper *et al.* [8,9] permettent de montrer les points communs et les différences de comportement entre ces deux alliages de même structure, $L1_2$ dans l'état ordonné et CFC dans l'état désordonné :

Points communs :

- ◆ Dans la phase ordonnée du cristal ($T < T_C$), les marches sont appariées. Ces marches doubles sont séparées par des terrasses d'énergie minimale (mixte pour Cu_3Au et pur Cu pour $\text{Cu}_{83}\text{Pd}_{17}$).
- ◆ Présence en surface d'une structure en domaines dans l'appariement des marches due à la présence de différents domaines chimiquement ordonnés.
- ◆ La structure en domaine à la surface montre une évolution (taille caractéristique et orientation des parois) très proche de celle de volume.
- ◆ Quantitativement, l'accord sur la taille des domaines en surface et en volume n'est vérifié que pour les longs temps de mise en ordre. Pour les temps courts, la taille caractéristique des domaines chimiquement ordonnés en surface (déduite de l'observation des domaines d'appariement des marches) est supérieure à la taille des domaines ordonnés en volume.

Différences :

- La rugosité des bords de marches sur $\text{Cu}_3\text{Au}(1,1,13)$ est plus faible que sur $\text{Cu}_{83}\text{Pd}_{17}(1,1,11)$. Ceci traduit le fait que les énergies de cran sur la face $\text{Cu}_3\text{Au}(1,1,13)$ sont plus élevées que sur la face $\text{Cu}_{83}\text{Pd}_{17}(1,1,11)$.
- Les parois d'antiphase observées sur la face $\text{Cu}_3\text{Au}(1,1,13)$ sont orientées principalement dans les directions $[100]$ et $[010]$, tandis qu'aucune orientation privilégiée n'est observée sur la face $\text{Cu}_{83}\text{Pd}_{17}(1,1,11)$. La même différence est présente en volume.

Bien que formées d'alliages différents, on retrouve sur ces deux faces vicinales des caractéristiques morphologiques comparables (marches appariées et émergence des parois d'antiphase), la nature de l'alliage n'intervenant que dans l'aspect quantitatif (orientation privilégiée des parois et densité de crans en bords de marches). En comparant ces résultats avec ceux de Reichert *et al.* [7] concernant une face nominale (001) de Cu_3Au , nous pouvons en déduire que c'est **la présence du réseau de marches qui est responsable de l'émergence des parois**.

Reichert *et al.* interprètent leur résultat de la façon suivante : dans la phase désordonnée, la ségrégation induit un profil de concentration oscillant plan par plan au voisinage de la surface (cf. Figure VII-12) [18]. En d'autres termes, dans cette zone, la composante du paramètre d'ordre dans la direction perpendiculaire à la surface est non nul au dessus de T_C . Cet ordre partiel de surface dans une seule direction favorise la mise en ordre suivant les deux variants particuliers qui respectent l'ordre préexistant. Ainsi, les seules parois d'antiphase autorisées en surface correspondent à une frontière entre ces deux variants et n'impliquent pas de décalage dans l'ordre des plans perpendiculaires à la surface.

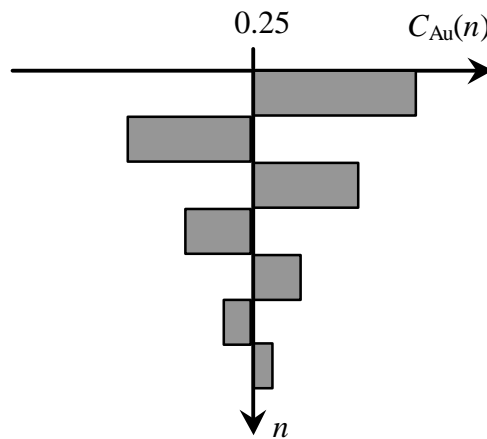


Figure VII-12 : Concentration plan par plan pour $T > T_C$ de Au, en fonction de la profondeur, pour la face Cu_3Au (001): $C_{\text{Au}}(n)$. (D'après Reichert *et al.* [18]).

Sur une face vicinale, le même profil de concentration oscillant existe sous chacune des terrasses (cf. Figure VII-13). Aucun variant n'est alors favorisé en surface et tous peuvent être présents ainsi que toutes les possibilités de parois d'antiphase.

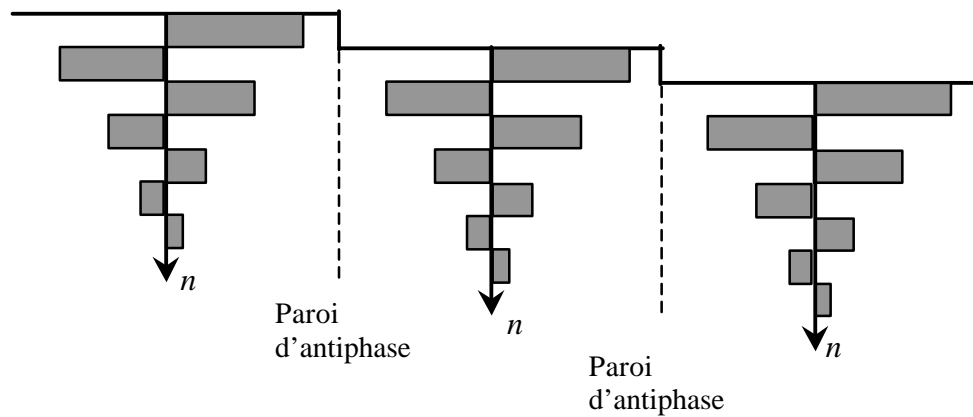


Figure VII-13 : Concentration plan par plan pour $T > T_C$ de Au, en fonction de la profondeur, pour une face vicinale de $\text{Cu}_3\text{Au}(001)$ (D'après Reichert *et al.* [18]).

VII-D. Etude par microscopie à effet tunnel en fonction de la température

L'étude de l'évolution de la morphologie en fonction de la température de la face $\text{Cu}_3\text{Au}(1,1,12)$ a été réalisée par microscopie à effet tunnel à température variable (STM-VT) et par diffraction d'atomes d'hélium. Ces deux expériences donnent des informations complémentaires dans l'espace réel et dans l'espace réciproque. Les résultats obtenus par STM-VT sont tout d'abord présentés.

Le STM-VT étant un appareil de développement récent, aucune étude par microscopie à effet tunnel en fonction de la température n'a été réalisée sur $\text{Cu}_{83}\text{Pd}_{17}(1,1,11)$. L'étude de l'évolution de la morphologie avec la température n'a été réalisée que par diffraction d'atomes d'hélium et de rayons X [8,19]. La comparaison entre les deux faces $\text{Cu}_{83}\text{Pd}_{17}(1,1,11)$ et $\text{Cu}_3\text{Au}(1,1,12)$ sera réalisée au chapitre VII-E, lors de la description des résultats obtenus par diffraction d'atomes d'hélium sur l'alliage Cu_3Au .

VII-D.1. Evolution de la morphologie en fonction de la température

Dans l'enceinte ultra-vide du microscope à température variable l'échantillon est préparé selon une procédure identique à celle utilisée dans l'étude à température ambiante (cf. VII-C.1): bombardements ioniques (Ar^+ , $I_{\text{Ar}^+}=0.8 \mu\text{A}$, 3 keV, 1h), recuits à 825 K ($T_C+160 \text{ K}$) durant une trentaine de minutes, mise en ordre à $T_C-25 \text{ K}$ durant au moins 15 h.

La surface de $\text{Cu}_3\text{Au}(1,1,12)$ a été étudiée de 300 K à 680 K. De la Figure VII-14 à la Figure VII-17 sont représentées les dérivées d'images STM enregistrées respectivement à 300 K, 500 K, 650 K et 680 K.

A **300 K** (T_C -363 K), on retrouve les caractéristiques observées lors de l'étude de la face $\text{Cu}_3\text{Au}(1,1,13)$ (cf. paragraphe VII-C.2) : les marches sont appariées (séparées par des terrasses de largeur $0.5 a_0$ ou $1.5 a_0$) ; elles comportent très peu de crans et les marches doubles sont distribuées de façon non régulière.

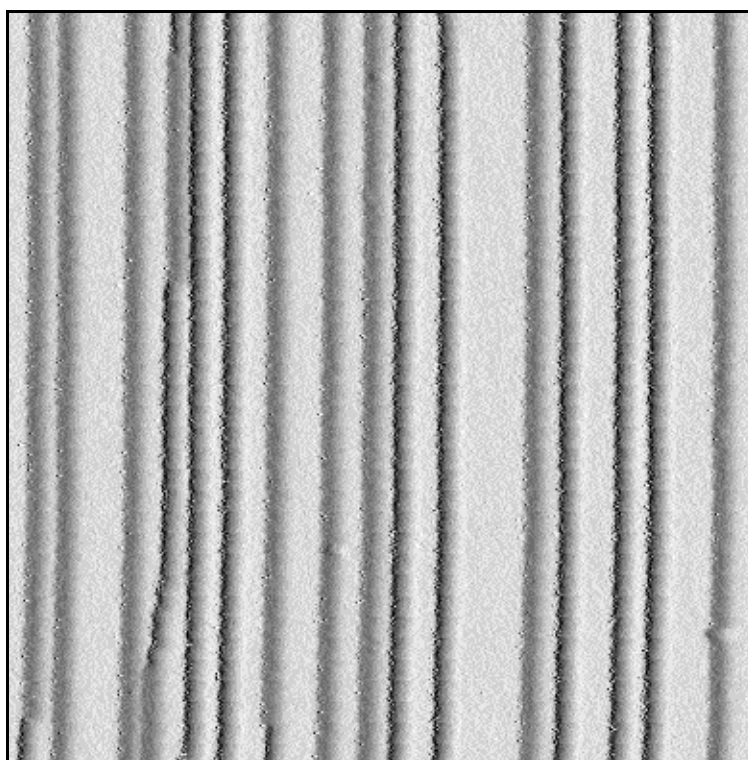


Figure VII-14 : Dérivée d'une image STM ($520 \text{ \AA} \times 520 \text{ \AA}$) de $\text{Cu}_3\text{Au}(1,1,12)$ enregistrée à 300 K ($I=0.86 \text{ nA}$, $V_s=1.39 \text{ V}$).

A **500 K** (T_C -163 K), on observe toujours une structure de marches appariées bien droites séparées de $0.5 a_0$ ou $1.5 a_0$. Mise à part sur les portions non droites des marches doubles, sur lesquelles est visible du "frizzeling" traduisant le déplacement des atomes durant le balayage de la pointe, les marches présentent peu d'excitations thermiques. La surface garde une structure quasi identique à celle observée à 300 K.

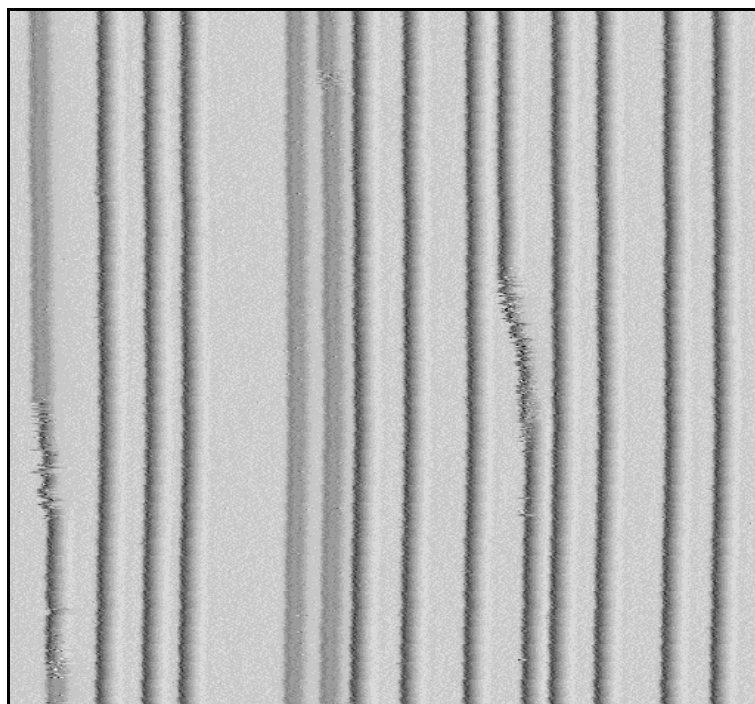


Figure VII-15 : Dérivée d'une image STM ($420 \text{ \AA} \times 450 \text{ \AA}$) de $\text{Cu}_3\text{Au}(1,1,12)$ enregistrée à $T=500 \text{ K}$ ($I=0.52 \text{ nA}$, $V_s=3.16 \text{ V}$).

A **650 K** ($T_C-13 \text{ K}$), les marches restent appariées et sont séparées de $1.5 a_0$. On observe que les marches doubles ont tendance à se regrouper, mais elles ne forment pas de facettes régulières. La présence de "*frizzeling*" montre que les marches sont de plus en plus thermiquement excitées.

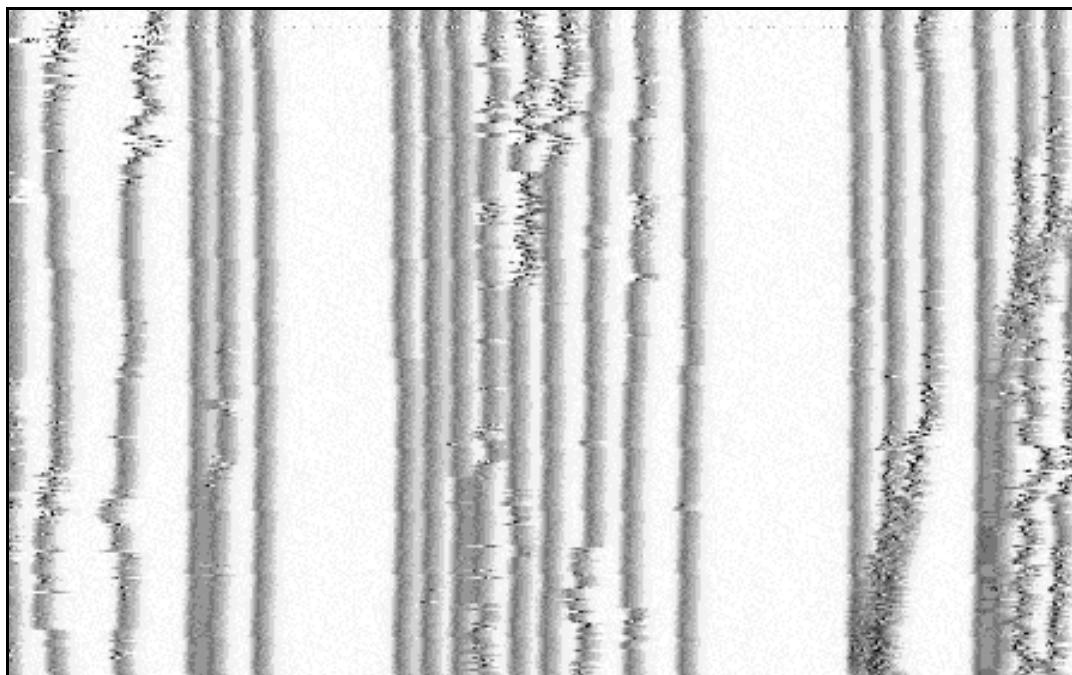


Figure VII-16 : Dérivée d'une image STM ($650 \text{ \AA} \times 400 \text{ \AA}$) de $\text{Cu}_3\text{Au}(1,1,12)$ enregistrée à $T=650 \text{ K}$ ($I=0.62 \text{ nA}$, $V_s=2.51 \text{ V}$).

Au-dessus de la température critique (680 K, soit T_C+17 K), la structure de la surface change notablement : on observe un *facettage local*. Aucune structure périodique (largeur des facettes, distance entre les facettes) n'a pu être mise en évidence. Les facettes font un angle de $15.8 \pm 0.8^\circ$, correspondant à une face (1,1,5) (angle de coupe de 15.79°).

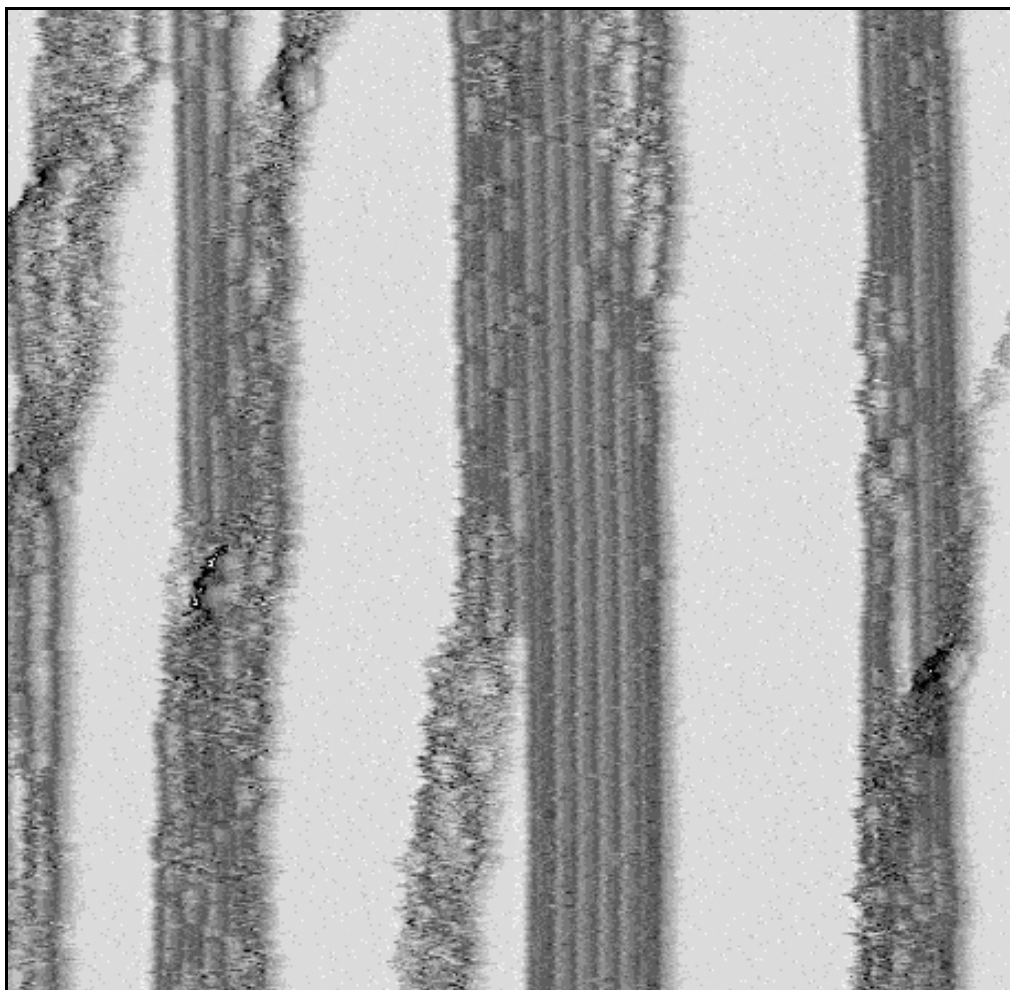


Figure VII-17 : Dérivée d'une image STM ($665 \text{ \AA} \times 665 \text{ \AA}$) de $\text{Cu}_3\text{Au}(1,1,12)$ enregistrée à $T=680 \text{ K}$ ($I=0.62 \text{ nA}$, $V_s=2.24 \text{ V}$).

Il est important de noter que ce facettage se produit à *haute température* et qu'il est *réversible* : en effet, lors de la préparation de la surface, celle-ci est recuite au-dessus de T_C après chaque bombardement, puis elle est refroidie sous T_C avant d'être imagée. La surface correspondant aux images représentées de la Figure VII-14 à la Figure VII-16 a dû passer par cet état facetté (recuit initial de préparation $T=825 \text{ K}$) avant d'être refroidie puis imagée.

Afin de bien contrôler la réversibilité de la transition, nous avons observé la surface dans l'état facetté, puis immédiatement après refroidissement sous T_C . On retrouve bien la structure marches doubles avec séparation des marches et l'apparition de parois d'antiphase (voir Figure VII-18). La même réversibilité est obtenue après observation de l'état facetté

suivi d'un recuit de 24 h sur la tête STM à T_C-25 K et observation d'une structure identique à celle de la Figure VII-15.

Les facettes à haute température sont très rares. Dans la plupart des cas, la transition se produit d'un état facetté vers un état non facetté à plus haute température [20,21,22,23,24]. Dans le cas des corps purs, le seul cas de facettage haute température connu est celui de $\text{W}(430)$ pour lequel S. Dey *et al.* [25] ont montré, par diffraction d'électrons lents, l'existence d'une transition marches simples - marches doubles à 940 K. En ce qui concerne les alliages, il n'existe, à ma connaissance, aucun cas de facettage à haute température.

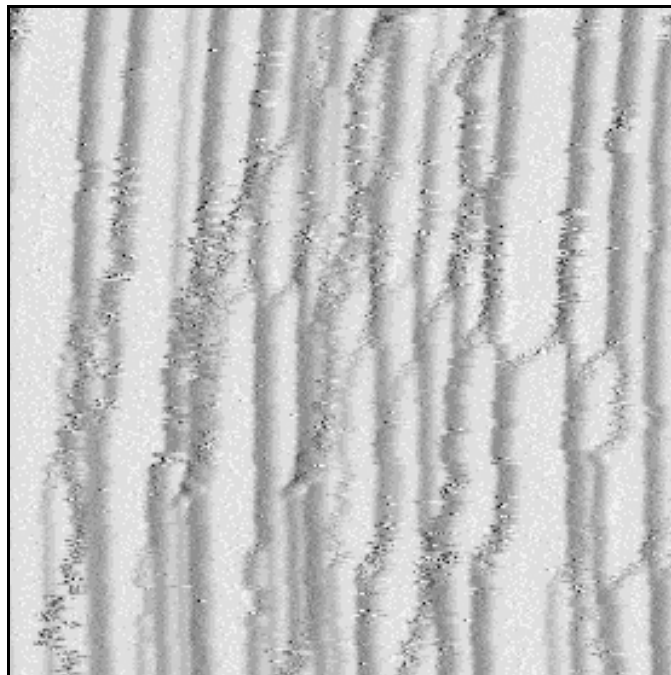


Figure VII-18 : Dérivée d'une image STM ($400 \text{ \AA} \times 400 \text{ \AA}$) de $\text{Cu}_3\text{Au}(1,1,12)$ enregistrée à $T=650$ K ($I=0.74$ nA, $V_s=1.92$ V) après 20 min. de recuit.

Les images STM nous permettant d'accéder à la morphologie de la surface à l'échelle atomique, les distributions des largeurs de terrasses ont été mesurées afin d'analyser la distribution des marches doubles sous T_C et le facettage au-dessus de T_C .

VII-D.2. Etude statistique : distribution des largeurs de terrasses

VII-D.2.1. Calcul des distributions des largeurs de terrasses

Afin d'obtenir les distributions des largeurs de terrasses, il est nécessaire de repérer la position des bords de marches. Pour ce faire, comme l'illustre la Figure VII-19, on soustrait une pente moyenne à chaque ligne des images de façon à ce que le plan de terrasse soit à une hauteur $n\hbar$ constante. La succession des hauteurs de terrasses nous donne une calibration fine de la hauteur h d'une marche. La position des marches est alors définie par le franchissement du seuil $n(h+1/2)$. La Figure VII-20 illustre le résultat de cette procédure sur une image enregistrée à 500 K. Connaissant la position des marches, on peut aisément calculer la distribution des largeurs de terrasses.

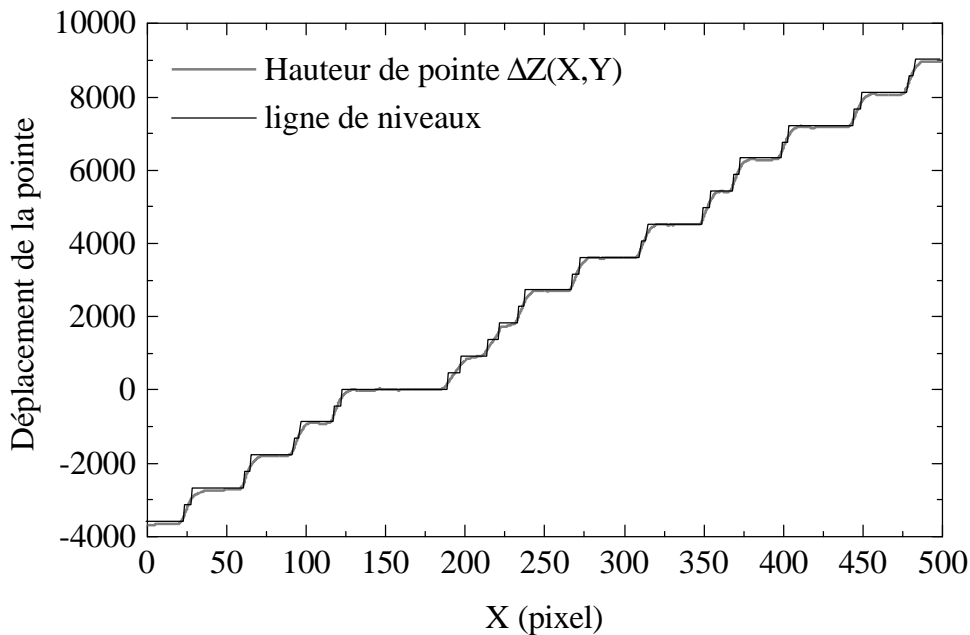


Figure VII-19 : Illustration du repérage de la position des bords de marches sur une ligne de balayage STM. (—) le signal STM $\Delta Z(X,Y)$. (—) position des bords de marches. La ligne de balayage est tirée de l'image représentée Figure VII-20.

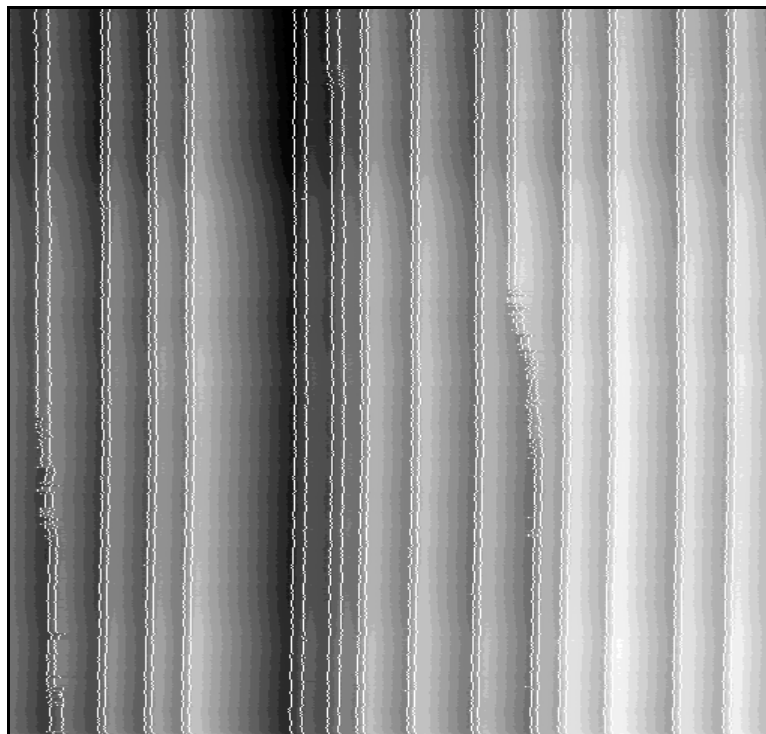


Figure VII-20 : Superposition de la position des marches (lignes continues blanches) sur une image STM. La dérivée de cette image est représentée Figure VII-15.

VII-D.2.2. Distributions des largeurs de terrasses

Sous T_C , la structure en marches appariées est bien visible. Nous avons donc pu séparer la distribution des largeurs de terrasses associée aux terrasses séparant les marches appariées et celle associée aux terrasses séparant les marches doubles. Ceci permet de bien discerner la structure des marches appariées de la distribution des marches doubles.

Pour chaque température, les distributions ont été obtenues en faisant la moyenne sur plusieurs images. Le nombre de données utilisées pour l'étude statistique des distributions des largeurs de terrasses aux différentes températures est précisé dans le Tableau VII-1. De la Figure VII-21 à la Figure VII-24 sont respectivement représentées les distributions des largeurs de terrasses à $T=300$ K, $T=500$ K, $T=650$ K et $T=680$ K.

	$T=300\text{ K}$	$T=500\text{ K}$	$T=650\text{ K}$	$T=680\text{ K}$
Nombre d'images	9 images de $350\text{ \AA} \times 400\text{ \AA}$	8 images de $350\text{ \AA} \times 350\text{ \AA}$	5 images de $450\text{ \AA} \times 450\text{ \AA}$	4 images de $700\text{ \AA} \times 730\text{ \AA}$
Longueur totale de marches	$8.0\text{ }\mu\text{m}$	$6.2\text{ }\mu\text{m}$	$6.5\text{ }\mu\text{m}$	$15.3\text{ }\mu\text{m}$
Nombre de données	15081	11651	12310	28794

Tableau VII-1 : Nombre de données utilisées pour l'étude statistique.

Entre 300 K et 500 K, les distributions sont très proches. La distribution des marches appariées évolue peu, il y a autant de terrasses de largeur $0.5 a_0$ que de terrasses de largeur $1.5 a_0$ (voir Figure VII-21 a et Figure VII-22 a). La largeur moyenne des terrasses est $\ell_0^{ap} = 0.97 \pm 0.16 a_0$ à 300 K et $\ell_0^{ap} = 0.83 \pm 0.13 a_0$ à 500 K. De même, la distribution des marches doubles (Figure VII-21 b et Figure VII-22 b) varie peu. Elle reste très large, n'est pas symétrique et l'erreur statistique montre que la dispersion sur les images est importante. Ceci reflète bien le fait que la surface ne présente pas un réseau régulier de marches. La largeur moyenne des terrasses séparant les doubles marches est $\ell_0^{dm} = 10.11 \pm 0.79 a_0$ à 300 K et $\ell_0^{dm} = 10.47 \pm 1 a_0$ à 500 K. On retrouve ainsi une distance moyenne entre marches $\ell_0 = 5.54 \pm 0.48 a_0$ à 300 K et $\ell_0 = 5.65 \pm 0.56 a_0$ à 500 K en accord avec l'orientation moyenne (1,1,12) de la surface.

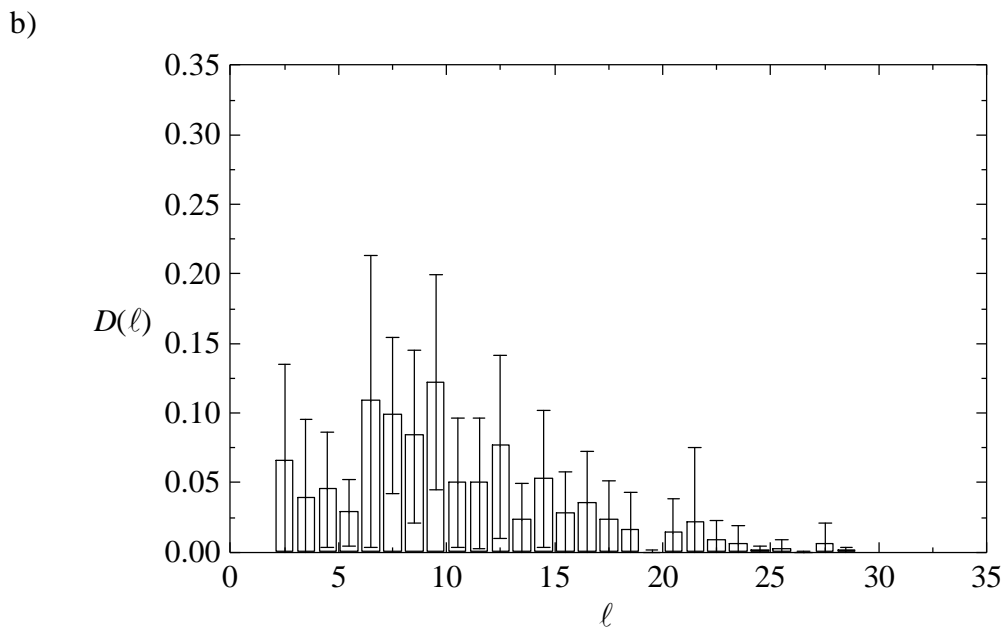
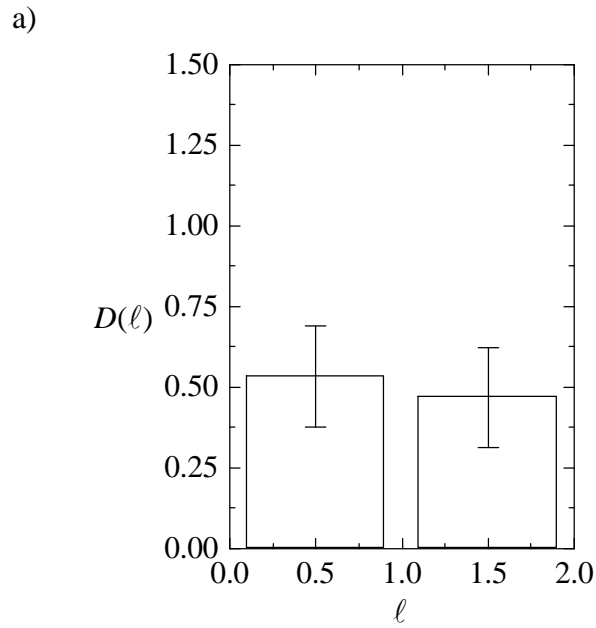


Figure VII-21 : Distribution des largeurs de terrasses mesurée sur les images à 300 K ($<T_c=663$ K). a) Distribution des largeurs de terrasses séparant les marches appariées. b) Distribution des largeurs de terrasses séparant les marches doubles.

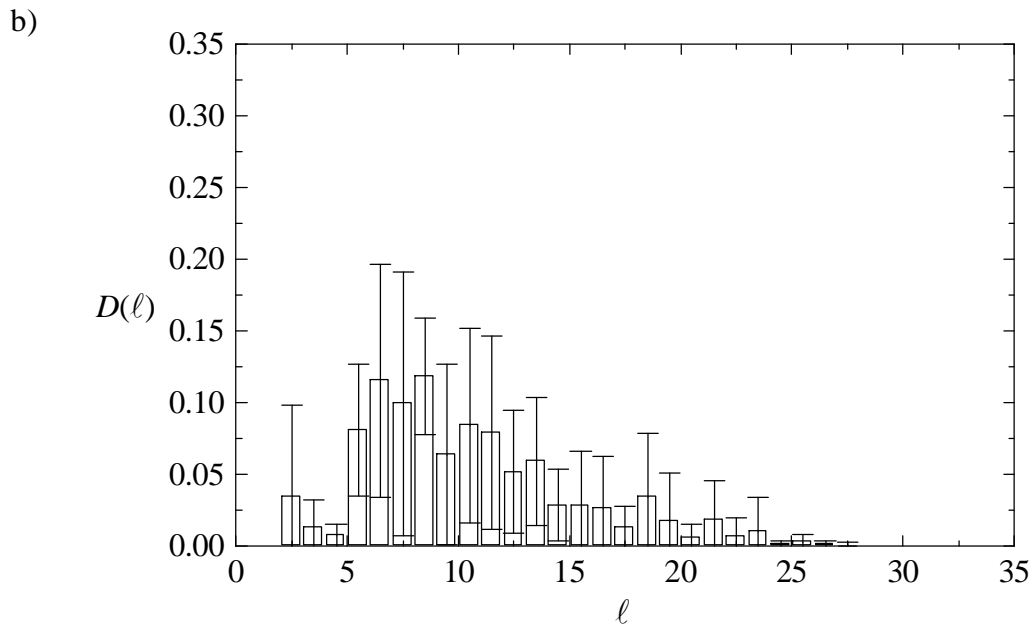
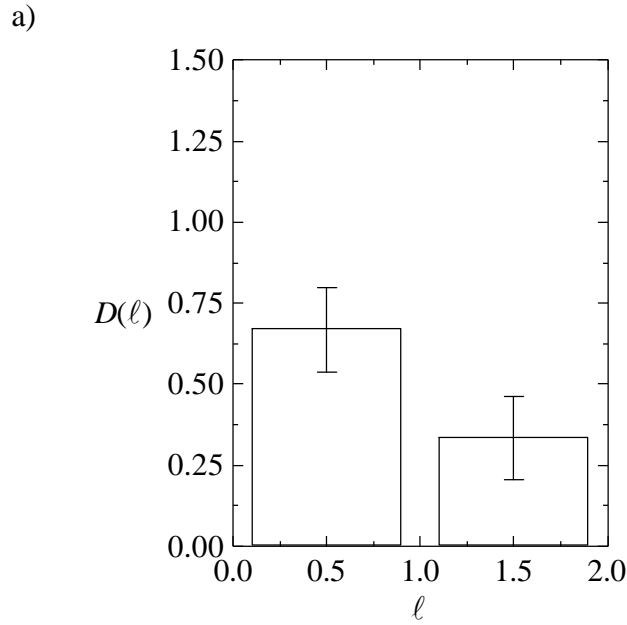


Figure VII-22 : Distribution des largeurs de terrasses mesurée sur les images à 500 K ($<T_C=663$ K). a) Distribution des largeurs de terrasses séparant les marches appariées. b) Distribution des largeurs de terrasses séparant les marches doubles.

Près de T_C (650 K), la distribution des largeurs de terrasses séparant les doubles marches montre une augmentation de la probabilité des terrasses courtes. Cependant, la structure en marches doubles est encore bien visible (voir Figure VII-16). Ce sont donc les marches doubles qui tendent à se regrouper. Les terrasses séparant les marches appariées sont

pratiquement toutes de largeur $1.5 a_0$ (voir Figure VII-23 a), leur largeur moyenne étant $\ell_0^{ap} = 1.42 a_0$.

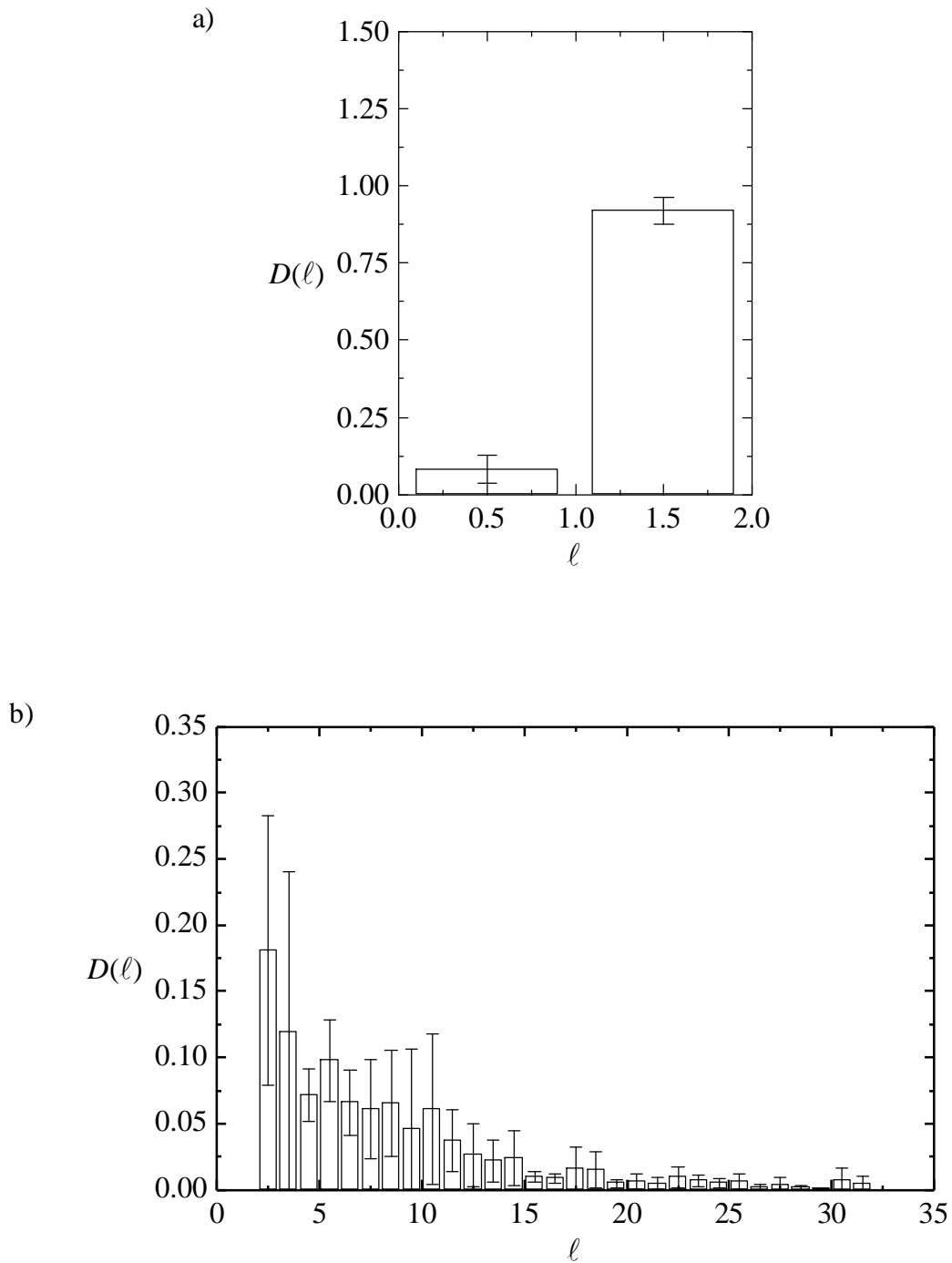


Figure VII-23 : Distribution des largeurs de terrasses mesurée sur les images à 650 K ($<T_c=663$ K). a) Distribution des largeurs de terrasses séparant les marches appariées. b) Distribution des largeurs de terrasses séparant les marches doubles.

Au dessus de T_C (680 K), la présence des facettes ne permet plus de séparer l'histogramme en deux parties. La tendance au regroupement des marches observé à 650 K est clairement marquée au-dessus de T_C (voir Figure VII-24) : la probabilité des terrasses courtes augmente tandis que, sur les images analysées, la largeur maximale des terrasses (001) est de l'ordre de $30 a_0$ à 650 K et de $50 a_0$ à 680 K.

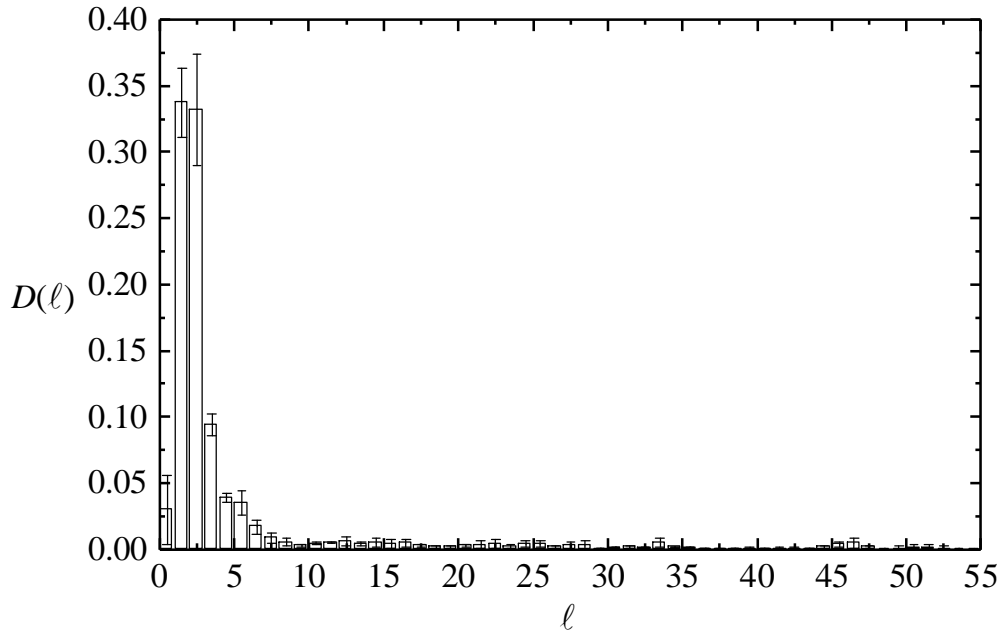


Figure VII-24 : Distribution des largeurs de terrasses mesurée sur les images à 680 K ($>T_C=663$ K).

On observe des facettes contenant un nombre pair ou impair de marches. La structure au-dessus de T_C n'est donc pas constituée que de facettes à nombre de marche pair. De plus, on observe sur certaines images (voir Figure VII-25), des marches simples traversant les terrasses et joignant deux facettes. On a perdu la trace de la structure en marches appariées. C'est donc **une structure marches simples facetée**.

Au cours de cette étude en température, il faut bien préciser que la mise à l'équilibre des marches reste relativement rapide, de l'ordre du temps nécessaire (≈ 1 h) pour thermaliser l'ensemble du microscope et prendre des images sans dérive après un saut en température de 10 K.

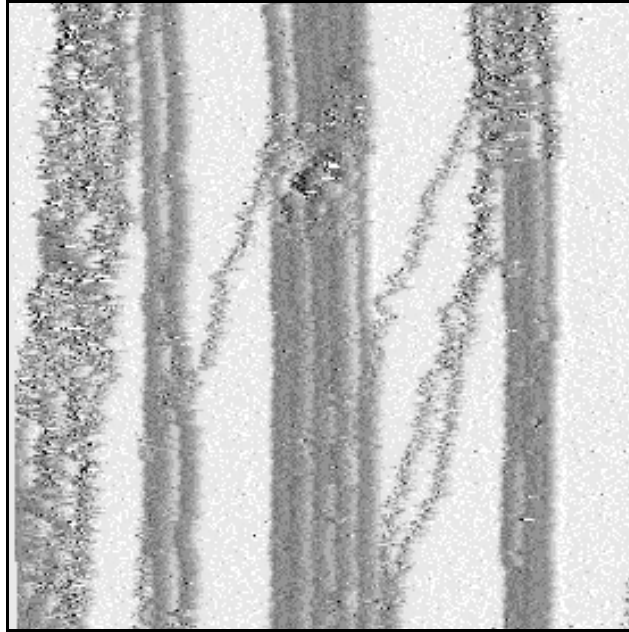


Figure VII-25 : Dérivé d'une image STM ($400 \text{ \AA} \times 400 \text{ \AA}$) de $\text{Cu}_3\text{Au}(1,1,11)$ enregistrée à $T=680 \text{ K}$ ($I=0.62 \text{ nA}$, $V_s=2.24 \text{ V}$).

Il faut noter que les fluctuations d'équilibre des marches restent relativement lentes comparativement au temps nécessaire pour enregistrer une image ($\approx 4 \text{ min}$ pour une image de $800 \text{ \AA} \times 800 \text{ \AA}$). Sur des images successives prises à la plus haute température ($T=680 \text{ K}$), on observe bien le déplacement de quelques marches mais qui ne bouleverse pas totalement la distribution initiale.

Il est remarquable que les fluctuations des marches formant une facette $(1,1,5)$ sur le Cu_3Au à $T=680 \text{ K}$ sont beaucoup moins nombreuses que celles observées sur la face de $\text{Cu}(1,1,5)$ à une température très inférieure ($T=365 \text{ K}$, voir images STM de la Figure IV-11).

VII-D.3. Conclusion de l'étude par STM en fonction de la température

Cette étude par STM en fonction de la température nous a permis de montrer :

- **que les marches restent doubles jusqu'à des températures proches de T_C .** Les terrasses séparant les marches appariées ont une largeur maximale de $1.5 a_0$ jusqu'à 650 K ,
- **l'apparition d'un facettage au-dessus de T_C .** Ce facettage se produit entre la face (001) et la face $(1,1,5)$. Il est réversible : la structure marches doubles irrégulière se reformant en abaissant la température sous T_C ,

- dans la structure en facettes au-dessus de T_C , chaque facette peut regrouper un nombre pair ou impair de marches (structure marches simples facetée).

VII-E. Etude par diffraction d'atomes d'hélium

VII-E.1. Comparaison des techniques, STM – diffraction d'atomes d'hélium

Jusqu'à présent, la seule technique expérimentale utilisée au cours de ce travail de thèse a été la microscopie à effet tunnel. Nous avons vu que pour la face (1,1,5) l'analyse des pics de diffraction d'atomes d'hélium posait problème car la distance moyenne entre marches ($\ell_0=2.5 a_0$) est trop faible pour supposer que le facteur de diffusion est indépendant de la largeur des terrasses (cf. paragraphe IV-C.8.). La face (1,1,11) comporte, elle, une distance moyenne entre marches ($\ell_0=5.5 a_0$) suffisante pour que cette approximation soit valable [8,26]. Nous pouvons donc étudier cette face par diffraction d'hélium.

Ces deux techniques, l'une donnant des informations dans l'espace direct, l'autre dans l'espace réciproque, apportent des résultats comparables car :

- ◆ Elles ne sont sensibles qu'au premier plan de surface.
- ◆ Elles fournissent des informations sur la même gamme d'échelle de longueur (longueur de transfert de la diffraction d'atomes d'hélium $\approx 500 \text{ \AA}$, taille des images STM $1000 \text{ \AA} \times 1000 \text{ \AA}$).

Mais elles diffèrent car :

- La diffraction d'atomes d'hélium permet de moyenniser les informations sur une grande partie de l'échantillon (disque de 3 mm de diamètre), alors qu'il est nécessaire pour atteindre le même but d'enregistrer plusieurs images STM à différents endroits de la surface et de s'assurer que ces images sont bien représentatives de la surface étudiée.
- Il est difficile d'analyser les ailes des pics de diffraction, ce qui ne permet pas d'accéder à des informations sur le désordre à des distances inférieures à quelques

dizaines d'angströms, tandis que le STM permet une analyse quantitative du désordre jusqu'à l'échelle atomique par analyse statistique des images.

- L'étude en température par diffraction est plus facilement réalisable (pas de dérive) sur une plus grande gamme de températures (de 100 K à la température de fusion de l'échantillon), la limite en température étant généralement fixée par l'atténuation de l'intensité élastique due aux excitations thermiques.

Ces deux techniques sont donc complémentaires pour l'étude des surfaces et bien adaptées à celle des faces vicinales.

Enfin, la face $\text{Cu}_{83}\text{Pd}_{17}(1,1,11)$ a été étudiée par diffraction d'hélium [8,19]. Une étude similaire par cette même technique permettra de comparer l'évolution, avec la température, des deux faces d'alliages $\text{Cu}_3\text{Au}(1,1,11)$ et $\text{Cu}_{83}\text{Pd}_{17}(1,1,11)$.

VII-E.2. Techniques expérimentales

VII-E.2.1. L'enceinte Ultra-vide

Le dispositif Ramses 1 (cf. Figure VII-26) est constitué d'une enceinte ultra-vide en acier inoxydable (diamètre: 1.2 m; hauteur: 0.8 m). La taille imposante de l'enceinte est liée à la nécessité d'avoir une distance échantillon – détecteur importante (≈ 50 cm) de façon à augmenter la résolution de l'appareil et pouvoir déplacer le détecteur sur de grands angles afin d'accéder à une large gamme de conditions cinématiques.

L'enceinte est reliée à deux pompes à piège cryogénique, équipées d'un sublimateur de titane et relayées par deux pompes turbo moléculaires de gros débit : 2000 l/s. Vient ensuite, dans le groupe de pompage, une pompe à diffusion d'huile et une pompe primaire à palette au dernier étage de pompage. Ce système complexe de pompage, à fort débit pour l'He, permet d'atteindre la pression résiduelle de $3 \cdot 10^{-11}$ mBar et de maintenir une pression de $\sim 10^{-10}$ mBar lors de l'injection du jet d'hélium.

Un spectromètre Auger et un diffracteur d'électrons lents placés dans l'enceinte principale permettent de contrôler la propreté du cristal et la cristallinité de la surface.

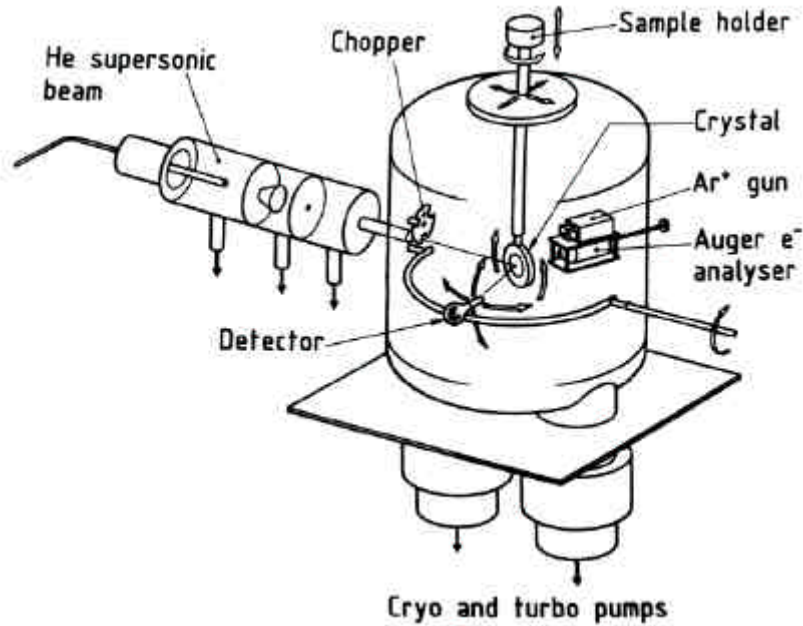


Figure VII-26 : diffractomètre d'hélium Ramses I.

VII-E.2.2. Faisceau d'atome d'hélium

Le faisceau d'atomes d'hélium est produit par un montage conçu par R. Campargue [27]. Le principe en est le suivant :

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

L'énergie du jet est directement reliée à la température du gaz avant la détente :

$$E_i = \frac{h^2 k_i^2}{2m} = \frac{g}{g-1} k_B T \quad \text{avec} \quad g = \frac{C_P}{C_V} \quad (= \frac{5}{3} \text{ pour les gaz parfaits monoatomiques}).$$

Un jet d'hélium à température ambiante correspond à une énergie $E_i = 63$ meV et à un vecteur d'onde $k_i = 10.98 \text{ \AA}^{-1}$. Une circulation d'azote liquide permet d'abaisser la température à 100 K, d'où $E_i = 21$ meV et $k_i = 6.34 \text{ \AA}^{-1}$.

Les principales caractéristiques du jet Campargue sont une intensité élevée (10^{18} à 10^{20} atomes/stéradian), une bonne monochromaticité du jet (la dispersion en énergie est $\frac{\Delta E_i}{E_i} \approx 3\%$) et une faible dispersion angulaire (de l'ordre de 0.3°).

VII-E.2.3. Porte échantillon et détecteur

Le porte échantillon assure une rotation azimutale et polaire du cristal, ce qui permet de faire varier les conditions d'incidence du jet. L'échantillon peut être chauffé jusqu'à son point de fusion grâce à un bombardement d'électrons ($I_e \leq 50\text{ mA}$, $V_e \leq 3\text{ kV}$) ou refroidi à 100 K, par l'intermédiaire d'un circuit de refroidissement à azote liquide. La température du cristal est contrôlée à l'aide d'un thermocouple soudé au bord de la face étudiée de l'échantillon.

Le système de détection des atomes d'hélium diffusés est monté sur un rail circulaire permettant des rotations dans et hors du plan d'incidence du jet. Le détecteur est une jauge à ionisation enfermée dans un tube de cuivre, avec comme ouverture un capillaire de diamètre 0.3 mm. De cette façon, on obtient un effet de stagnation de l'hélium dans le détecteur avec une constante de temps de 300 ms. Afin d'améliorer le rapport signal sur bruit (fluctuations de la pression de base dans l'enceinte, bruit électronique), le faisceau incident est modulé par un hacheur mécanique, situé à l'intérieur de l'enceinte. Un amplificateur à détection synchrone, accordé sur la fréquence du hacheur, recueille le signal du détecteur et permet de mesurer des flux inférieurs à 10^{-5} fois le flux incident.

Compte tenu de la distance collimateur – échantillon, le diamètre du faisceau au niveau de la surface est d'environ 3 mm. La longueur de transfert de l'appareil de diffraction est de l'ordre de 500 Å. Cette grandeur, reliée à l'ouverture du jet, du détecteur et à la dispersion en énergie du jet [28], caractérise l'aire de la surface où se produisent des phénomènes d'interférence. Au-delà, les intensités diffusées sont simplement sommées.

VII-E.3. Diffraction par une surface vicinale régulière

VII-E.3.1. Diffraction sur une surface vicinale à $T=0$ K

Une face vicinale parfaite (1,1, n), d'indice n élevé, se présente comme une succession périodique de terrasses plates (001) séparées par des marches (cf. chapitre I). Une face (001) faiblement corruguée telle que celle du Cu réfléchit spéculairement le faisceau d'hélium. L'absence de pics de diffraction résulte du fait que la diffraction d'hélium n'est pas sensible à la structure atomique des terrasses.

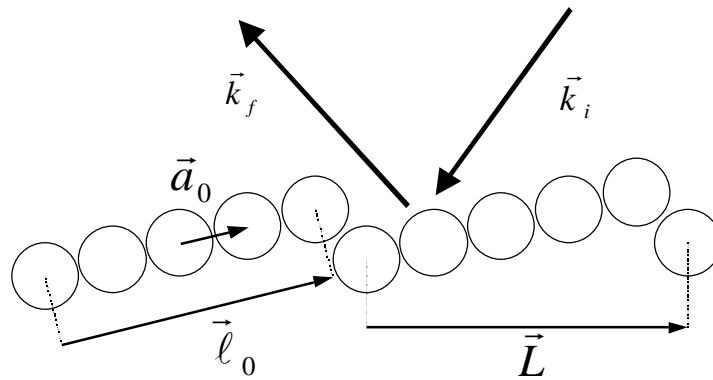


Figure VII-27 : Diffraction sur une surface de structure marches simples.

On peut alors décrire, de façon approchée, la diffraction par une face vicinale en considérant uniquement les réflexions sur les terrasses. Considérons une seule terrasse de largeur l_0 (soit N atomes $[0..N-1]$). L'onde diffusée sur une maille élémentaire de terrasse à la position $n\vec{a}_0$ a pour forme :

$$(VII-5) \quad A_{\text{atome}} = A_0 \cdot \exp(i\Delta\vec{k} \cdot n\vec{a}_0),$$

où A_0 est l'amplitude de diffusion d'une maille élémentaire et $\Delta\vec{k} = \vec{k}_f - \vec{k}_i$ est le transfert de moment.

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

$$(VII-6) \quad A_{\text{terrasse}}(\Delta\vec{k}) = \sum_{n=0}^{N-1} A_0 \cdot \exp(i\Delta\vec{k} \cdot n\vec{a}_0) = A_0 \frac{1 - \exp(i\Delta\vec{k} \cdot N\vec{a}_0)}{1 - \exp(i\Delta\vec{k} \cdot \vec{a}_0)}$$

$$A_{\text{terrasse}}(\Delta\vec{k}) = A_0 \frac{1 - \exp(i\Delta\vec{k} \cdot \vec{\ell}_0)}{1 - \exp(i\Delta\vec{k} \cdot \vec{a}_0)}$$

L'onde diffractée sur toute la surface résulte des contributions de chacune des terrasses. Pour une face vicinale à $T=0$ K, les terrasses sont toutes identiques et séparées d'une distance $\vec{L} = N \cdot \vec{a}_0 + \vec{h}$:

$$(VII-7) \quad A_{\text{surface}}(\Delta\vec{k}) = \sum_{p=-\infty}^{p=+\infty} A_{\text{terrasse}}(\Delta\vec{k}) \cdot \exp(i\Delta\vec{k} \cdot p\vec{L}) = A_0 \sum_{p=-\infty}^{p=+\infty} \frac{1 - \exp(i\Delta\vec{k} \cdot \vec{\ell}_0)}{1 - \exp(i\Delta\vec{k} \cdot \vec{a}_0)} \cdot \exp(i\Delta\vec{k} \cdot p\vec{L}).$$

L'intensité de l'onde diffractée est le carré du module de l'amplitude, d'où :

$$(VII-8) \quad I_{\text{surface}}(\Delta\vec{k}) = A_0^2 \frac{\sin^2\left(\frac{\Delta\vec{k} \cdot \vec{\ell}_0}{2}\right)}{\sin^2\left(\frac{\Delta\vec{k} \cdot \vec{a}_0}{2}\right)} \left(\sum_{p=-\infty}^{p=+\infty} \mathbf{d}(\Delta\vec{k} \cdot \vec{L} - 2\mathbf{p} p) \right),$$

en utilisant $\sum_{p=-\infty}^{p=+\infty} \exp(i p x) = \left(\sum_{p=-\infty}^{p=+\infty} \mathbf{d}(x - 2\mathbf{p} p) \right)$ où \mathbf{d} est la fonction de Dirac.

Le dernier facteur, dans l'expression (VII-8), définit une série de tiges (peigne de Dirac) séparés de $\frac{2\pi}{L}$ dans l'espace réciproque. Ils correspondent à la diffraction sur la structure périodique de la surface dans la direction perpendiculaire aux marches (facteur de structure). L'intensité des pics Bragg est modulée par les deux premiers facteurs. Ces facteurs définissent une fonction enveloppe correspondant à la diffusion sur le motif de la terrasse (voir Figure VII-28, facteur de forme du motif élémentaire terrasse+marche).

Les terrasses n'étant pas parallèles à la surface moyenne de l'échantillon (angle de coupe), les vecteurs \vec{L} et $\vec{\ell}_0$ ne coïncident pas. On peut donc jouer sur l'angle d'incidence \mathbf{q}_i du jet d'hélium (vecteur d'onde \vec{k}_i) pour déplacer les pics de diffraction par rapport à cette fonction enveloppe. En effet si l'on suit l'intensité d'un pic de Bragg $\Delta\vec{k} \cdot \vec{L} = 2\mathbf{p} p$ en fonction de \mathbf{q}_i , les facteurs $\Delta\vec{k} \cdot \vec{\ell}_0$ et $\Delta\vec{k} \cdot \vec{a}_0$ varient et donc son intensité en accord avec la relation (VII-8).

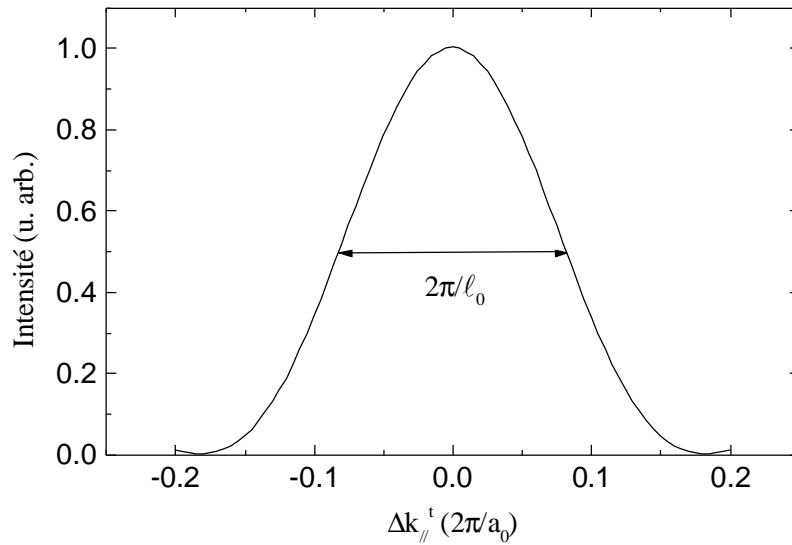


Figure VII-28 : Facteur de diffusion théorique d'une terrasse pour une surface vicinale constituée de terrasses de largeur ℓ_0 en fonction de $\Delta k_{||}^t$, la composante parallèle aux terrasses du transfert de moment $\Delta \vec{k} = \vec{k}_f - \vec{k}_i$.

On obtient alors 2 conditions particulières :

- **La condition phase**

$\Delta \vec{k} \cdot \vec{a}_0 = 0$, elle correspond à la direction spéculaire aux terrasses et au maximum du facteur de forme. En appliquant la relation de Bragg, on obtient :

$$\Delta \vec{k} \cdot \vec{L} = \Delta \vec{k} \cdot (N \cdot \vec{a}_0 + \vec{h}) = \Delta \vec{k} \cdot \vec{h} = 2 \cdot n \mathbf{p}$$

Pour cette condition particulière, les ondes associées aux atomes d'hélium diffusés par 2 terrasses adjacentes sont en phase. La surface est alors vue comme une surface plane. De plus, la diffraction est insensible au désordre de bord de marches (déplacements multiples de \vec{a}_0 , longueur d'un cran élémentaire en bord de marche).

- **La condition non phase**

$\Delta \vec{k} \cdot \vec{a}_0 \neq 0$, l'intensité du pic décroît en suivant le facteur de forme (cf. Figure VII-28). La diffraction devient aussi sensible au désordre de bord de marches. La corrélation entre marches fait que les pics de diffraction sont élargis [29]. La condition $\Delta \vec{k} \cdot \vec{a}_0 = 2 \cdot (n+1) \mathbf{p}$ (condition antiphase) correspond au maximum de sensibilité au désordre de bord de marches.

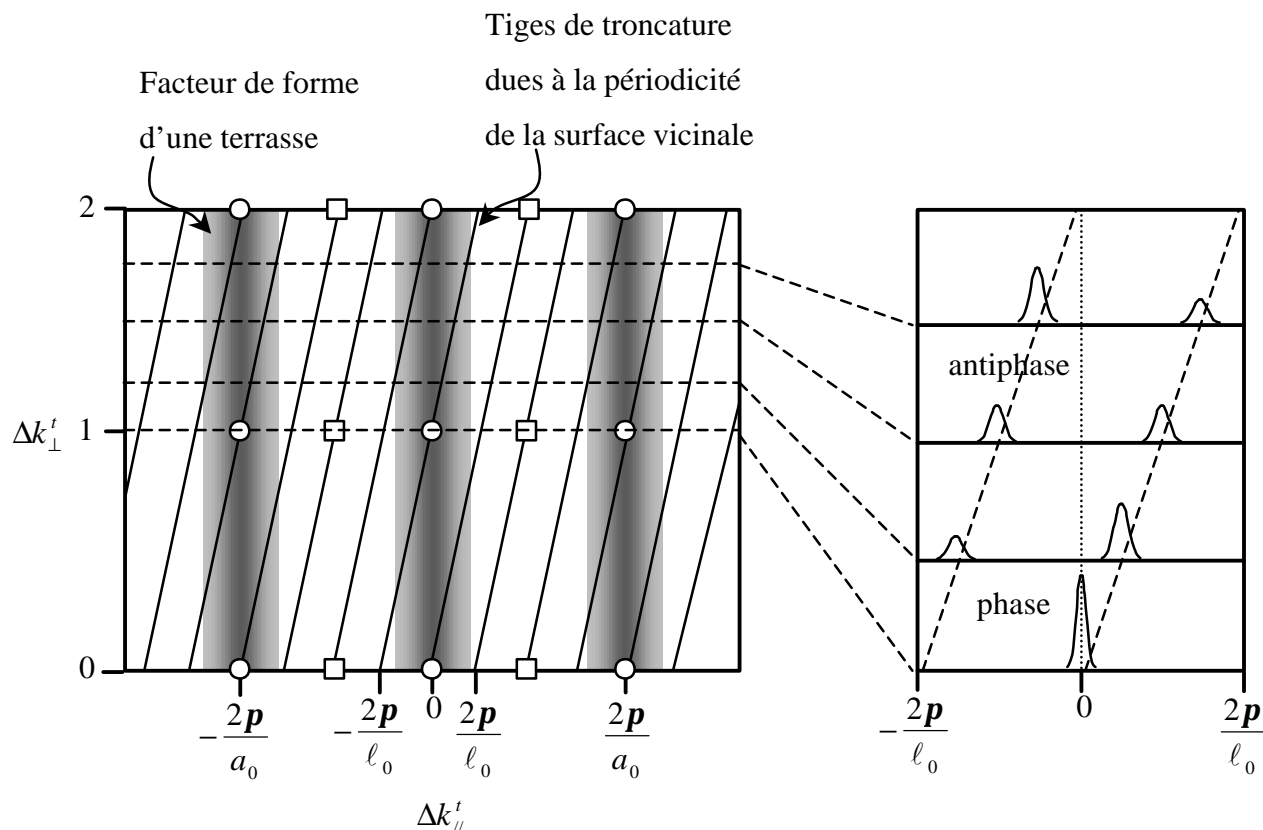


Figure VII-29 : Dessin schématisé de l'espace réciproque d'une surface vicinale régulière, tiré de [30]. Les composantes parallèle et perpendiculaire aux terrasses du transfert de moment $\Delta \vec{k}$ sont notées Δk_{\parallel}^t et Δk_{\perp}^t . La figure de gauche montre que les tiges du réseau réciproque (—) dues à la stricte périodicité de la surface vicinale sont modulées par le facteur de forme d'une terrasse simple. Les conditions phases (?) et antiphases (?) sont représentées. La figure de droite donne l'intensité résultante, maximale en condition phase.

Afin de bien comprendre les spectres de diffraction des surfaces vicinales, la position des tiges dans l'espace réciproque est schématisée sur la Figure VII-29, ainsi que les zones où le facteur de forme est maximal. La figure de droite montre l'intensité le long de deux tiges résultant de la position de la tige par rapport au facteur de forme d'une terrasse. Les conditions phase et antiphase correspondant à un maximum et un minimum d'intensité le long des tiges sont également représentées.

VII-E.3.2. Debye-Waller

Un cristal est le siège de vibrations thermiques que l'on décrit en terme de champ de phonons. Le faisceau d'hélium incident interagit avec lui et peut ainsi échanger des phonons avec le cristal. Au fur et à mesure que la température du cristal croît, le nombre d'annihilations et de créations de phonons augmente. Ceci provoque une diminution de

l'intensité élastique recueillie dans les différents pics de diffraction par rapport à celle d'un cristal au repos, sans vibration thermique.

On exprime l'atténuation thermique des pics par :

$$(VII-9) \quad I(T) = I(T = 0K) \cdot F_{DW}(T)$$

où $F_{DW}(T)$ est le facteur de Debye-Waller. Par analogie avec la théorie de l'atténuation thermique pour les rayons X [31], ce facteur s'écrit :

$$(VII-10) \quad F_{DW}(T) \approx e^{-(a \cdot W(T))}$$

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

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

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

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

$$(VII-11) \quad F_{DW} = \exp \left[-\Delta k_{\perp}^S \cdot (A \cdot T + B \cdot T^2) \right].$$

Pour connaître le facteur de Debye-Waller, il faut enfin tenir compte de l'effet de potentiel de puits attractif que subit l'hélium près de la surface (ce qui modifie la valeur de Δk_{\perp}^S qui dépend, par ailleurs, du pic et de l'angle d'incidence) [32]. Connaissant ainsi le facteur de Debye-Waller, les mesures d'intensité faites à une température T peuvent être corrigées de l'atténuation thermique.

L'atténuation thermique ne modifiant ni la forme des pics, ni leur périodicité, nous avons préféré présenter, dans ce chapitre, les spectres bruts non corrigés.

VII-E.3.3. Exemple de la face de $\text{Cu}(1,1,11)$

A titre d'exemple, les spectres de diffraction d'hélium de la face vicinale $\text{Cu}(1,1,11)$ [19] sont représentés Figure VII-30. La température de l'échantillon est de 130 K. L'échantillon est aligné en azimut de façon identique à la Figure VII-27. Chaque ligne correspond à un spectre de diffraction enregistré en déplaçant le détecteur \mathbf{q}_f , pour un angle d'incidence \mathbf{q}_i donné. Cet ensemble de spectres, reporté dans l'espace réciproque de la surface $(\Delta K_{//}^S, \Delta K_{\perp}^S)$, permet de caractériser la distribution des marches. Dans le plan de l'espace réciproque parallèle à la surface on note les pics de diffraction par les indices $(n_x, n_y)_S$ en utilisant le repère $(2\pi/L \bar{u}_{\perp}, 2\pi/a_0 \bar{u}_{//})_S$, \bar{u}_{\perp} et $\bar{u}_{//}$ étant des vecteurs unitaires respectivement perpendiculaire et parallèle à la direction des marches.

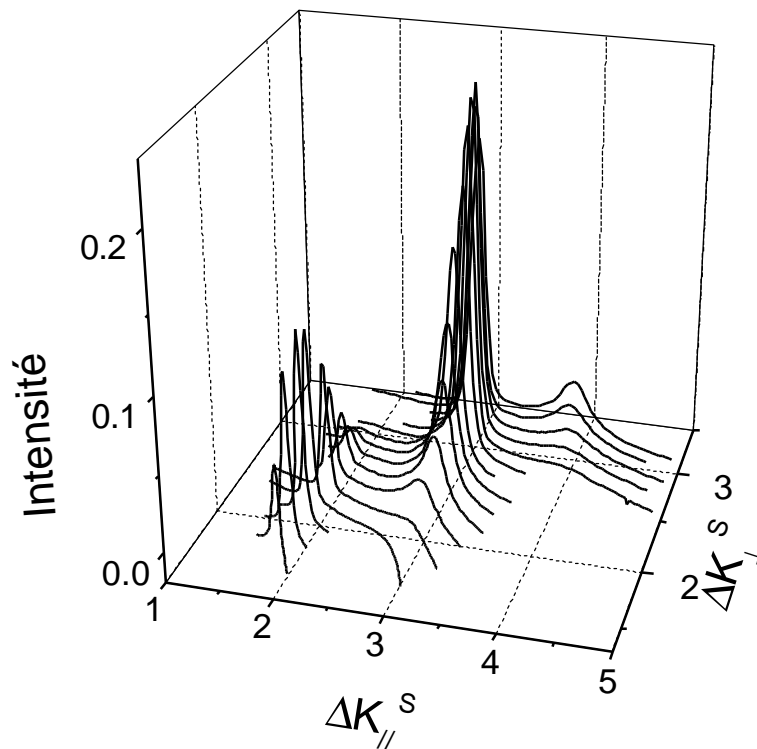


Figure VII-30 : Spectres de diffraction d'hélium de $\text{Cu}(1,1,11)$ à $T=130$ K, tirés de [19]. L'angle d'incidence varie de $\mathbf{q}_i=28^\circ$ (spectre à grandes valeurs de ΔK_{\perp}^S) à 58° par pas de 2° . $\Delta K_{//}^S$ en unité de $2\pi/L$, ΔK_{\perp}^S en unité de $2\pi/h$. Les tiges $(2,0)_S$, $(3,0)_S$ et $(4,0)_S$ sont visibles.

Sur ces spectres, les pics de diffraction sont alignés selon des tiges indicées $(n,0)_S$ séparées de $2\pi/L$. Le long de chaque tige, le maximum d'intensité est obtenu pour la condition phase ($\Delta\vec{k} \cdot \vec{a}_0 = 0$ et $\Delta\vec{k} \cdot \vec{h} = 2\mathbf{p} \cdot \mathbf{n}$). En dehors de cette condition, les pics baissent d'intensité et s'élargissent (interférence entre les terrasses et sensibilité au désordre thermique). L'évolution d'intensité le long de chaque tige est en accord avec l'expression (VII-8) pour une largeur moyenne de terrasse de $5.5 a_0$.

La face vicinale $\text{Cu}(1,1,11)$ est donc stable et présente un réseau régulier de marches simples séparées en moyenne de $L=5.55 a_0$.

Dans notre étude du $\text{Cu}_3\text{Au}(1,1,12)$, nous procéderons de la même façon en mesurant les spectres de diffraction en fonction de l'angle d'incidence. Ceci doit nous permettre d'obtenir des informations sur l'évolution de la distribution des marches entre l'état chimiquement ordonné et l'état désordonné.

VII-E.4. Diffraction d'hélium sur la face de $\text{Cu}_3\text{Au}(1,1,12)$

VII-E.4.1. Préparation de l'échantillon

Les deux échantillons $\text{Cu}_3\text{Au}(1,1,13)$ et $\text{Cu}_3\text{Au}(1,1,12)$ ont été étudiés par diffraction d'atomes d'hélium. Les résultats obtenus étant identiques nous ne présenterons ici que ceux concernant la face $\text{Cu}_3\text{Au}(1,1,12)$ (angle de coupe $\phi_0=6.60 \pm 0.04^\circ$ et composition : $\text{Cu}_{75.77}\text{Au}_{24.23}$) qui a également été étudiée par microscopie à effet tunnel en fonction de la température. A l'origine, cet échantillon était un disque de 10 mm de diamètre et de 2 mm d'épaisseur (caractéristiques nécessaire à son étude par diffraction), puis il a été découpé par électroérosion en un parallélépipède de $9 \text{ mm} \times 3 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ pour l'étude par microscopie.

Dans l'enceinte ultravide du diffractomètre, l'échantillon a été nettoyé par une succession de bombardements ioniques (Ar^+ , $I_{\text{Ar}^+}=6 \mu\text{A}$, 400 eV, 1h). Chaque bombardement est suivi d'un recuit à 900 K ($T_C+240 \text{ K}$) durant une trentaine de minutes afin de rétablir la stoechiométrie superficielle. La température de l'échantillon est ensuite abaissée à $T_C-15 \text{ K}$, durant au moins 12 h, afin que le cristal s'ordonne.

L'échantillon est aligné de façon à ce que le spectre de diffraction soit dans le plan d'incidence du jet (défini par l'axe du jet et la normale à l'échantillon) et selon l'azimut indiqué Figure VII-27.

VII-E.4.2. Résultats

Pour Cu_3Au les terrasses sont mixtes. Leur corrugation (contraste chimique) est plus importante que pour Cu et les terrasses diffractent. Nous avons observé des pics de diffraction dans la direction proche du maximum du facteur de forme en $-2\pi/a_0$. Leur intensité est cependant trop faible pour être exploitée, nous nous sommes donc principalement intéressés à la partie du spectre dans la zone spéculaire aux terrasses. La diffraction d'hélium étant unitaire la présence de diffraction sur les terrasses diminue l'intensité du spectre autour de la direction spéculaire aux terrasses $(0,0)_t$. Les spectres de diffraction en fonction de l'angle d'incidence enregistrés en-dessous ($T=592\text{ K}$) et au-dessus ($T=700\text{ K}$) de T_C sont représentés respectivement sur la Figure VII-31 et la Figure VII-32.

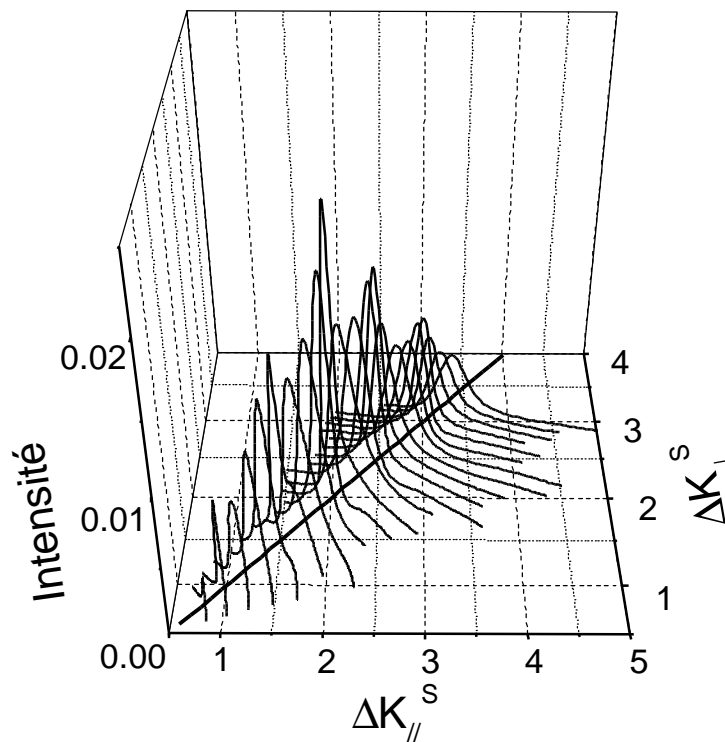


Figure VII-31 : Spectres de diffraction de $\text{Cu}_3\text{Au}(1,1,12)$, $T=592\text{ K} < T_C$. L'angle d'incidence varie de $q=30$ (spectre à grandes valeurs de ΔK_{\perp}^S) à 72° par pas de 2° . $\Delta K_{//}^S$ en unité de $2\pi/L$, ΔK_{\perp}^S en unité de $2\pi/h$. Le trait noir épais indique la direction spéculaire aux terrasses $(0,0)_t$. Les pics de diffraction sont principalement centrés sur le spéculaire aux terrasses. Les maximums d'intensités sont obtenus pour les conditions phases correspondant à des marches doubles.

Sur ces spectres on observe :

- Aussi bien en-dessous qu'au-dessus de T_C , le maximum d'intensité sur chaque spectre est localisé dans la direction spéculaire aux terrasses $(0,0)_t$. Au lieu d'observer les tiges du réseau réciproque d'un réseau régulier de marches comme pour Cu(1,1,11) on observe principalement une seule tige modulée en intensité et orientée selon la direction $(0,0)_t$.
- Le long de cette tige, les maximums d'intensité correspondent aux conditions phases relativement à une marche de hauteur double $\Delta K_{\perp}^S \cdot 2h = 2n\mathbf{p}$ pour $T < T_C$ et relativement à une marche de hauteur simple $\Delta K_{\perp}^S \cdot h = 2n\mathbf{p}$ pour $T > T_C$.

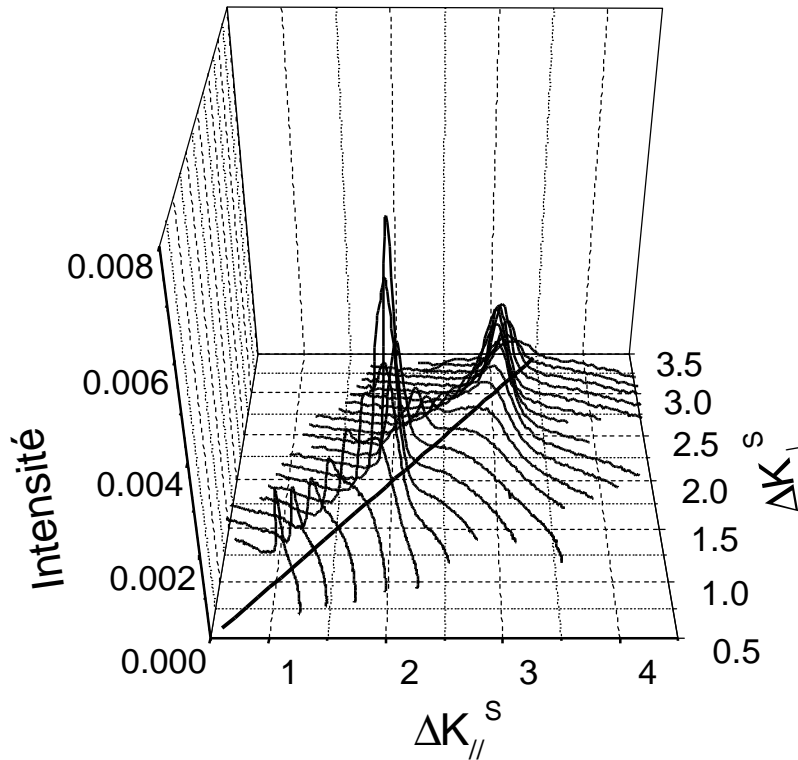


Figure VII-32 : Spectres de diffraction de Cu₃Au(1,1,12), $T=700 \text{ K} > T_C$. L'angle d'incidence varie de $q_i=28$ (spectre à grandes valeurs de ΔK_{\perp}^S) à 68° par pas de 2° . $\Delta K_{//}^S$ en unité de $2\pi/L$,

ΔK_{\perp}^S en unité de $2\pi/h$. Le trait noir épais indique la direction spéculaire aux terrasses $(0,0)_t$.

Les pics de diffraction sont principalement centrés sur le spéculaire aux terrasses. Les

maximums d'intensités sont obtenus pour les conditions phases correspondant à des marches simples.

La périodicité de la variation d'intensité sous T_C est en accord avec l'observation de marches appariées par STM. Le changement de périodicité traduit le passage d'une structure marches doubles dans l'état ordonné à une structure marches simples dans l'état désordonné.

Afin de préciser le passage de la structure formée de marches doubles sous T_C à la structure formée de marches simples au-dessus de T_C , nous nous sommes intéressés à l'évolution, en fonction de la température, de l'intensité du pic $(0,0)_t$ ($q_i=45.7^\circ$) en condition phase pour les marches doubles ($\Delta K_{\perp}^S=2.5 \cdot 2\pi/h$). Le résultat de la mesure, corrigé de l'atténuation thermique (Debye-Waller), est reporté sur la Figure VII-33. On observe que l'intensité reste approximativement constante jusqu'à 610 K. Elle chute ensuite brutalement jusqu'à T_C , puis elle continue à s'atténuer lentement au-dessus de T_C . Lors du refroidissement il se produit le comportement inverse. Cependant, l'intensité obtenue après refroidissement sous T_C (20 min. à T_C-30 K) reste plus faible. Ceci est probablement dû à la forte densité de parois d'antiphase pour les faibles temps de recuit.

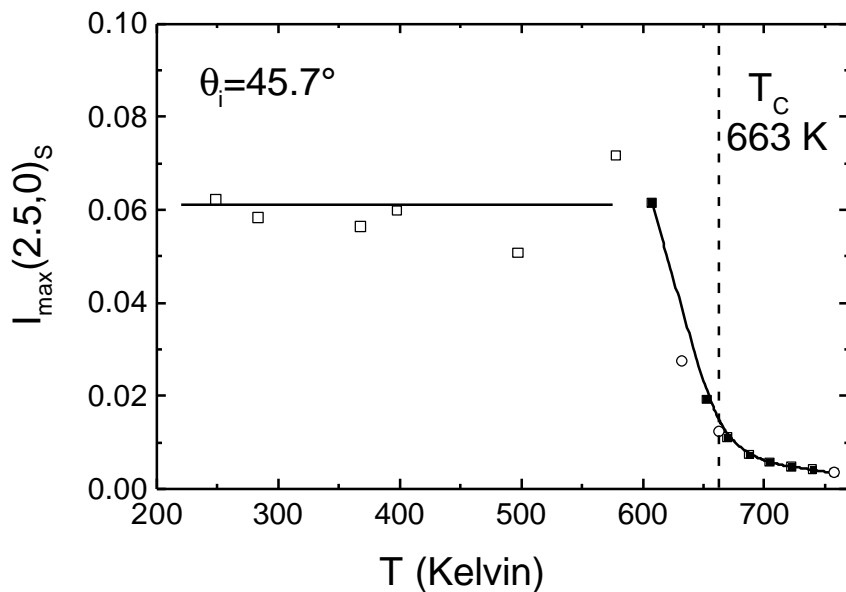


Figure VII-33 : Evolution, en fonction de la température, de l'intensité du pic $(2.5,0)_s$.

(□) Intensité mesurée sur une première série de spectres ne reflétant que l'influence de l'atténuation thermique (T variant de 250 K à 610 K). Ces spectres ont permis de déterminer le coefficient de Debye-Waller (cf. Eq. (VII-11)).

(○) Intensité mesurée lors du chauffage de l'échantillon (T variant de 610 K à 760 K).

(◻) Intensité mesurée lors du refroidissement de l'échantillon (T variant de 760 K à 630 K).

Les lignes sont des guides pour l'œil.

On peut déduire de cette évolution en température le passage d'une structure formée de marches doubles (observées par STM) à une structure contenant des marches simples. Cette transition débute sous T_C (610 K) et apparaît réversible.

Les spectres de diffraction sont très différents de ceux obtenus pour une face vicinale régulière telle que Cu(1,1,11) dans l'état rugueux dont la fonction de corrélation des bords de marches est logarithmique. Les spectres de diffraction ne peuvent être calculés simplement que pour un modèle unidimensionnel et dans les deux cas extrêmes suivant : un réseau régulier de marches (forte corrélation entre marches) ou une distribution de marches aléatoires (aucune corrélation entre marches, fonction de corrélation linéaire). Le premier calcul conduit à une série de pics (peigne de Dirac) séparés de $\frac{2p}{L}$ dans l'espace réciproque (cf. paragraphe VII-E.3.1) et élargis par la rugosité thermique. Ce résultat étant incompatible avec les observations expérimentales sur Cu₃Au(1,1,12), nous allons nous intéresser au deuxième cas : la distribution de marches aléatoires.

VII-E.5. Modèle unidimensionnel de marches markoviennes

Nous allons, tout d'abord, décrire le calcul du spectre de diffraction pour une surface vicinale dans le cadre du modèle unidimensionnel de marches markoviennes. Ce calcul, effectué à l'origine par P. Fenter et T.M. Lu [33], a été repris par J. Sprösser dans sa thèse [34].

La position d'une maille élémentaire de terrasse ou d'un site sur une face vicinale peut être donnée par $na_0 \vec{u}_x + h(n)\vec{u}_z$, avec \vec{u}_x un vecteur unitaire perpendiculaire aux bords de marches dans le plan des terrasses et \vec{u}_z un vecteur unitaire perpendiculaire aux terrasses. Soit une surface vicinale comportant $2N+1$ sites. Pour une configuration donnée de la surface, l'amplitude diffusée s'écrit :

$$(VII-12) \quad A(\vec{\Delta k}) = A_0 \sum_{n=-N}^N \exp(in a_0 \Delta k_{//}) \cdot \exp(ih(n)\Delta k_{\perp}),$$

avec $\vec{\Delta k} = \Delta k_{//} \vec{u}_x + \Delta k_{\perp} \vec{u}_z$ et A_0 l'amplitude de diffusion d'un site.

En notant $\mathbf{j}(n) = h(n) \cdot \Delta k_{\perp}$, on obtient pour l'intensité :

$$(VII-13) \quad I(\Delta \vec{k}) = (A_0)^2 \sum_{n=-N}^N \left[\sum_{p=-N}^N \exp[i(n-p)a_0 \Delta k_{//}] \cdot \exp[i(\mathbf{j}(n) - \mathbf{j}(p))] \right].$$

La moyenne sur toutes les configurations possibles de la surface conduit à l'intensité :

$$(VII-14) \quad I(\Delta \vec{k}) = (A_0)^2 \sum_{n=-N}^N \left[\sum_{p=-N}^N \exp[i(n-p)a_0 \Delta k_{//}] \cdot \langle \exp[i(\mathbf{j}(n) - \mathbf{j}(p))] \rangle \right].$$

L'intensité est donc la transformée de Fourier de la fonction de corrélation $\langle \exp[i(\mathbf{j}(n) - \mathbf{j}(p))] \rangle$.

Le facteur de phase $\exp[i(\mathbf{j}(n) - \mathbf{j}(p))]$ peut se développer sous la forme :

(VII-15)

$$\exp[i(\mathbf{j}(n) - \mathbf{j}(p))] = \exp[i(\mathbf{j}(n) - \mathbf{j}(n+1))] \cdot \exp[i(\mathbf{j}(n+1) - \mathbf{j}(n+2))] \dots \exp[i(\mathbf{j}(p-1) - \mathbf{j}(p))]$$

On se place, à présent, dans le cadre d'un modèle markovien [35], c'est à dire que la probabilité g d'avoir une marche entre le site n et le site $n-1$ est indépendante des autres sites. La valeur moyenne $\langle \exp[i(\mathbf{j}(n) - \mathbf{j}(p))] \rangle$ est alors le produit des valeurs moyennes associées à chaque terme de l'expression (VII-15). La surface étant homogène, toutes les valeurs moyennes sont identiques, on a donc :

$$(VII-16) \quad \langle \exp[i(\mathbf{j}(n) - \mathbf{j}(p))] \rangle = f^m, \text{ où } f = \langle \exp[i(\mathbf{j}(n-1) - \mathbf{j}(n))] \rangle \text{ et } m=n-p$$

L'expression (VII-14) se réécrit :

$$(VII-17) \quad I(\Delta \vec{k}) = (A_0)^2 \sum_{m=-N+1}^{N-1} N(m) \cdot f^m \cdot \exp[i m a_0 \Delta k_{//}],$$

où $N(m)$ donne la multiplicité des termes.

L'expression précédente peut se développer :

$$(VII-18) \quad I(\Delta\vec{k}) = A_0^2 \sum_{m=0}^{N-1} N(m) \cdot f^m \cdot \exp[i m a_0 \Delta k_{//}] + A_0^2 \sum_{m=1}^{N-1} N(m) \cdot (f^*)^m \cdot \exp[-i m a_0 \Delta k_{//}].$$

En écrivant le facteur f , qui est complexe, sous forme polaire :

$$(VII-19) \quad f = \mathbf{r} \cdot \exp(i\Psi), \quad \mathbf{r} = |f| \quad \text{et} \quad \Psi = \arctan\left(\frac{\text{Im}(f)}{\text{Re}(f)}\right),$$

on obtient :

$$(VII-20) \quad I(\Delta\vec{k}) = A_0^2 \sum_{m=0}^{N-1} N(m) \cdot \mathbf{r}^m \cdot \exp[i m (a_0 \Delta k_{//} + \Psi)] + A_0^2 \sum_{m=1}^{N-1} N(m) \cdot \mathbf{r}^m \cdot \exp[-i m (a_0 \Delta k_{//} + \Psi)].$$

Le facteur $f = \langle \exp[i(\mathbf{j}(n-1) - \mathbf{j}(n))] \rangle$ s'exprime simplement en fonction de la probabilité \mathbf{g} d'avoir une marche entre le site $n-1$ et le site n et en fonction du déphasage dû uniquement (modèle cubique simple) à la différence de hauteur h entre les deux sites :

$$(VII-21) \quad f = (1 - \mathbf{g}) + \mathbf{g} \exp(i(\mathbf{j}(n-1) - \mathbf{j}(n))) \quad \text{soit} \quad f = (1 - \mathbf{g}) + \mathbf{g} \exp(i \Delta k_{\perp} h).$$

Le premier terme correspond à la probabilité de n'avoir aucune marche entre les sites $n-1$ et n , multiplié par un facteur de phase égale à 1. Le second terme est la probabilité d'avoir une marche entre les sites $n-1$ et n , multiplié par le facteur de phase dû à la présence d'une marche.

\mathbf{r} et Ψ s'écrivent alors :

$$(VII-22) \quad \mathbf{r} = \sqrt{1 + 2\mathbf{g} \cdot (\mathbf{g} - 1) \cdot [1 - \cos(\Delta k_{\perp} h)]}, \quad \Psi = \arctan\left(\frac{\mathbf{g} \cdot \sin(\Delta k_{\perp} h)}{1 - \mathbf{g} + \mathbf{g} \cdot \cos(\Delta k_{\perp} h)}\right);$$

Lorsque le nombre de sites $N \rightarrow \infty$, la multiplicité $N(m)$ pour les petites valeurs de m tend vers N , tandis que pour les grandes valeurs de m , $r^m \rightarrow 0$ car $r < 1$. Par conséquent, il est justifié de remplacer $N(m)$ par N [34]. La relation (VII-20) devient alors [33] :

$$(VII-23) \quad I(\Delta\vec{k}) = A_0^2 N \cdot \left[\frac{1}{1 - r \cdot \exp[i(a_0 \Delta k_{//} + \Delta k_{\perp} h)]} + \frac{r \cdot \exp[-i(a_0 \Delta k_{//} + \Delta k_{\perp} h)]}{1 - r \cdot \exp[-i(a_0 \Delta k_{//} + \Delta k_{\perp} h)]} \right],$$

soit,

$$(VII-24) \quad I(\Delta\vec{k}) = A_0^2 N \cdot \left[\frac{1 - r^2}{1 + r^2 - 2r \cdot \cos(a_0 \Delta k_{//} + \Delta k_{\perp} h)} \right].$$

La probabilité g d'avoir une marche entre les sites $n-1$ et n est donnée par la pente de la face vicinale :

- $g_{sm} = \frac{1}{\ell_0}$ si on considère une distribution de marches simples,
- $g_{dm} = \frac{1}{2\ell_0}$ si on considère une distribution de marches doubles.

En appliquant l'expression (VII-24) au cas d'une surface vicinale formée de marches doubles et de marches simples, on obtient les spectres représentés sur la Figure VII-34 et la Figure VII-35. On observe, dans ces deux cas, qu'il n'y a de l'intensité que dans la direction spéculaire aux terrasses et qu'elle est modulée selon les conditions phase - antiphase. Les pics infiniment étroit en position phase présentent une largeur maximale en position antiphase.

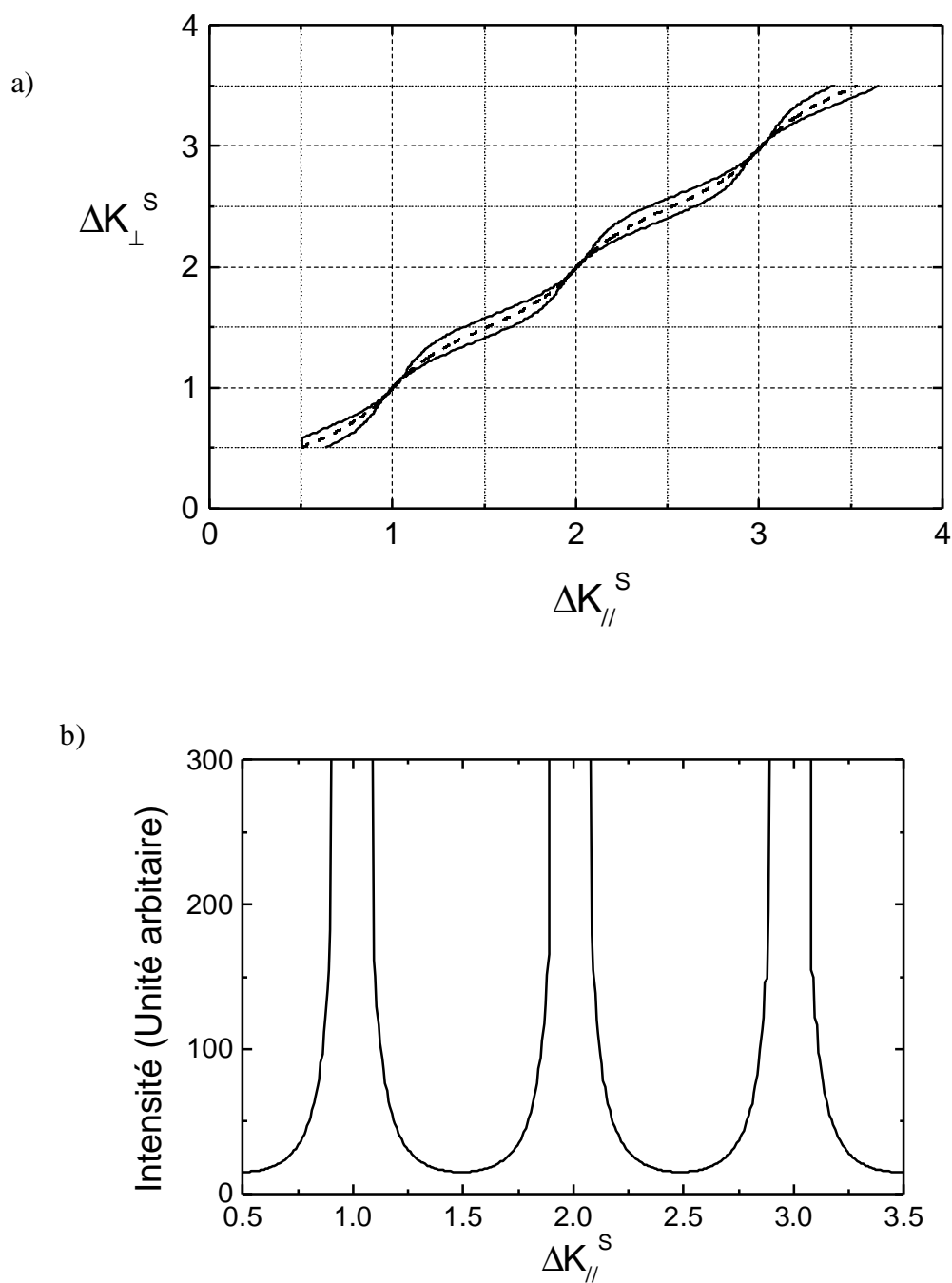


Figure VII-34 : Spectre de diffraction pour une distribution de marches markoviennes ($\ell_0=6$, marches de hauteur simple).

a) : (---) Position des pics de diffraction, la largeur à mi-hauteur est donnée par les deux lignes pleines.

b) : Intensité le long de la ligne d'intensité maximum en pointillée sur a).

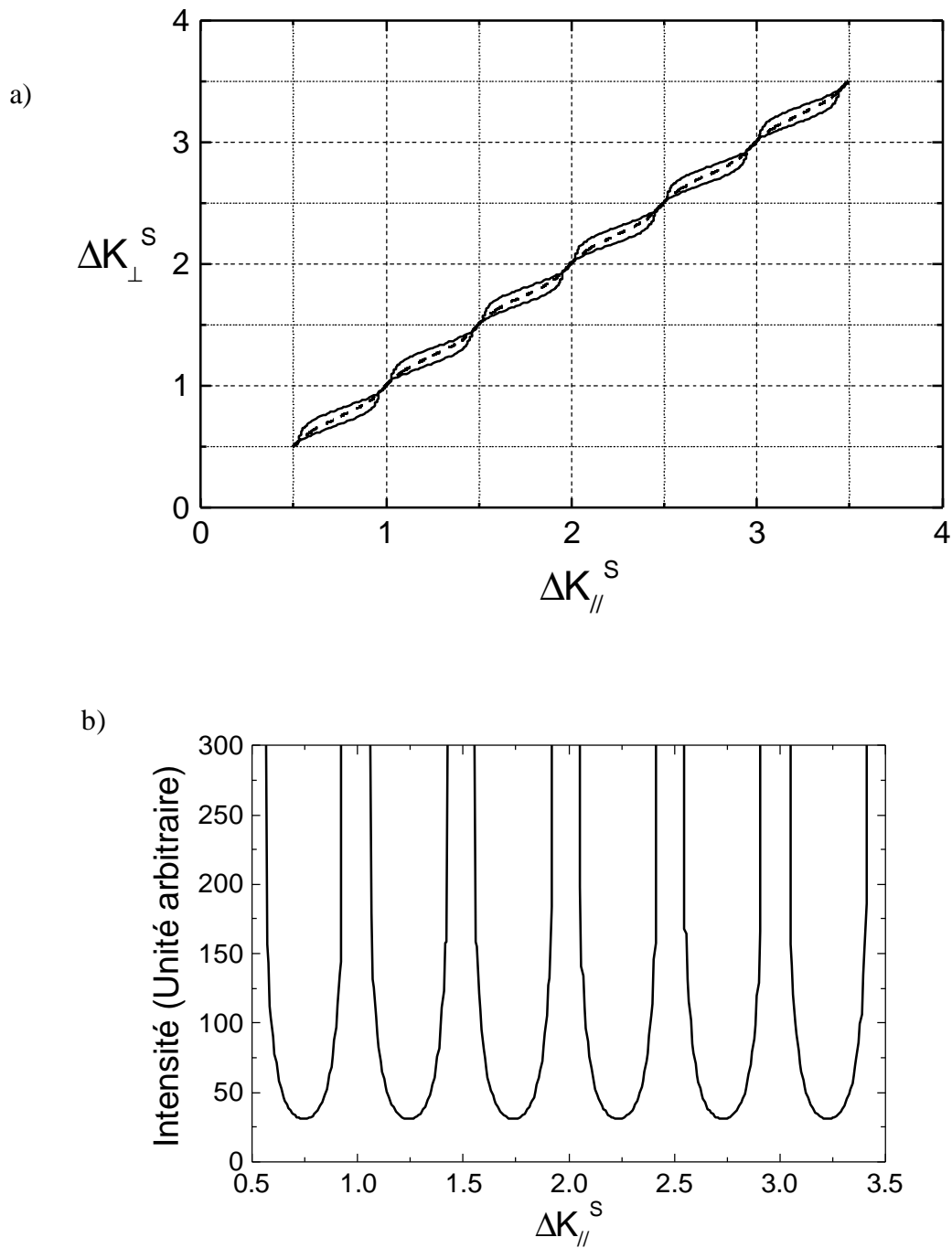


Figure VII-35 : Spectre de diffraction pour une distribution de marches markoviennes ($\ell_0=6$, marches de hauteur double).

a) : (---) Position des pics de diffraction, la largeur à mi-hauteur est donnée par les deux lignes pleines.

b) : Intensité le long de la ligne d'intensité maximum en pointillée sur a).

De façon qualitative, les spectres calculés sont très proches de ceux observés sur la face Cu₃Au(1,1,12) à 592 K et 700 K. Ceci montre que la distribution des marches sur la face Cu₃Au(1,1,12) est plus proche d'une distribution markovienne que d'une distribution régulière. Cependant, il serait étonnant que cette distribution soit purement aléatoire, c'est-à-dire qu'il n'y ait aucune corrélation entre les marches.

Selon ce modèle le disparition du maximum d'intensité en $\Delta k_{\perp} 2h = 2n\mathbf{p}$ est due à l'apparition de marches de hauteur simple.

VII-E.6. Comparaison avec les résultats obtenus par STM-VT

La face Cu₃Au(1,1,12) a été étudiée par deux techniques complémentaires : la microscopie à effet tunnel en fonction de la température et la diffraction d'atomes d'hélium. Les résultats obtenus sont en accord pour :

- Le passage d'une structure formée de marches doubles en-dessous de T_C , à une structure formée de marches simples au-dessus de T_C .
- La séparation des marches appariées débute en-dessous de T_C . En effet, l'intensité du pic $(0,0)_t$, représentée Figure VII-33, est constante pour $T < 615 \text{ K} < T_C$ et chute ensuite brutalement. Ceci est en accord avec le comportement en température des distributions des largeurs de terrasses mesurées par STM : ces distributions restent inchangées jusqu'à 500 K (cf. Figure VII-21 et Figure VII-22). A $650 \text{ K} < T_C$, les marches commencent à se séparer car les terrasses (entre deux marches appariées) sont pratiquement toutes de largeur $1.5 a_0$ (cf. Figure VII-23).
- L'aspect aléatoire aux courtes distances de la distribution des marches en-dessous de T_C et au-dessus de T_C . En effet, les distributions des largeurs de terrasses obtenues expérimentalement à 650 K (cf. Figure VII-23) et à 680 K (cf. Figure VII-24) par STM sont proches de celle associée au modèle markovien représentée Figure VII-36.

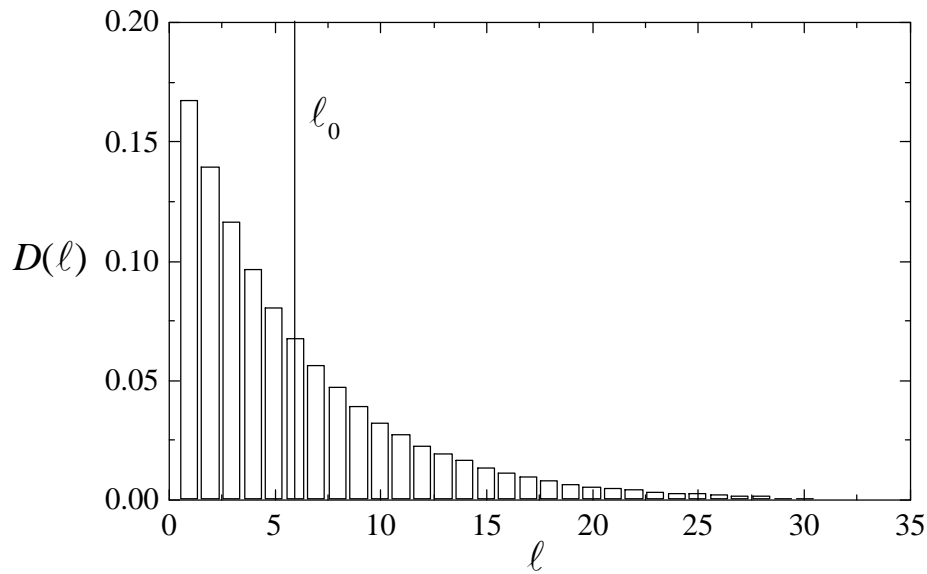


Figure VII-36 : Distribution des largeurs de terrasses dans le cas d'un modèle de marches markoviennes ($\ell_0=6$) : $D(\ell) = g \cdot (1-g)^{\ell-1}$.

Cependant il faut noter que nous n'avons pas obtenu en diffraction d'hélium une signature du facettage observé par STM au-dessus de T_C (680 K) (cf. Figure VII-17) : spectre de diffraction associé aux facettes (1,1,5) ou réduction de l'amplitude de modulation de l'intensité du $(0,0)_t$. La diffraction d'atomes d'hélium permet uniquement de dire que la structure, au-dessus de T_C , est formée de marches simples et qu'elles ne sont pas distribuées de façon régulière.

VII-E.7. Comparaison de l'évolution en température de $\text{Cu}_3\text{Au}(1,1,12)$ et de $\text{Cu}_8\text{Pd}_{17}(1,1,11)$

Dans un premier temps, nous allons rappeler les résultats obtenus par diffraction d'hélium par S. Goapper *et al.* [8,19] sur la face $\text{Cu}_8\text{Pd}_{17}(1,1,11)$ ($T_C=778$ K). Les spectres de diffraction pour $T < T_C$ et $T > T_C$ sont représentés respectivement sur la Figure VII-37 et la Figure VII-38.

Sous T_C , l'ensemble des spectres montre des tiges $(n/2,0)_s$ bien marquées entre $(1.5,0)_s$ et $(4,0)_s$ (voir Figure VII-37). La périodicité de la surface est donc de $2L$. Le long de chaque tige on observe un maximum d'intensité pour la condition phase sur la hauteur des

marches ($\Delta K_{\perp}^t = \frac{2\mathbf{p}}{h} \frac{n}{2}$). L'analyse de l'évolution de l'intensité le long des tiges a montré que les largeurs de deux terrasses adjacentes sont en moyenne de $10 a_0$ et a_0 . Les marches sont appariées en accord avec l'étude STM [8].

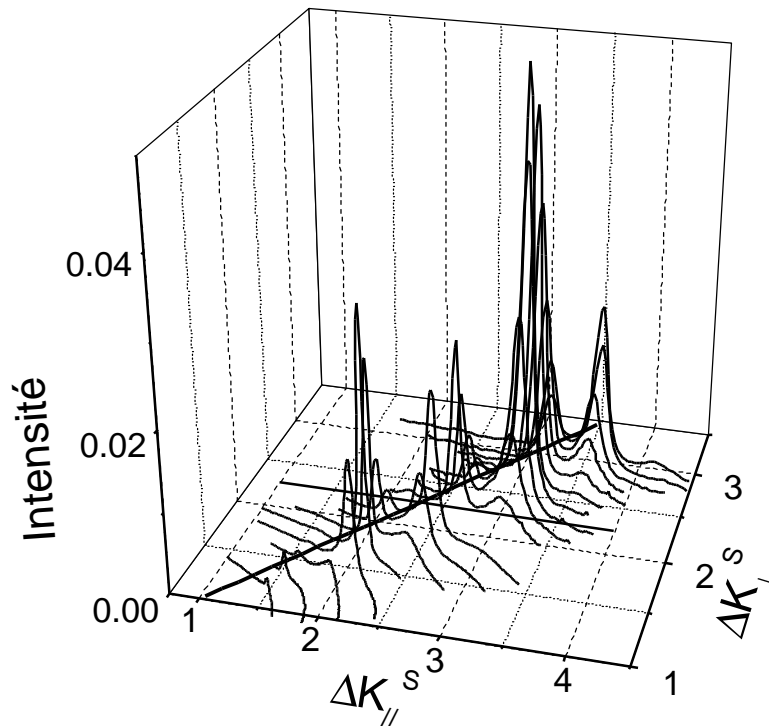


Figure VII-37 : Spectres de diffraction de $\text{Cu}_{83}\text{Pd}_{17}(1,1,11)$, $T=300 \text{ K} < T_C$, tirés de [19]. L'angle d'incidence varie de $\mathbf{q}_i=26^\circ$ (spectre à grandes valeurs de ΔK_{\perp}^s) à 62° par pas de 2° . ΔK_{\parallel}^s en unité de $2\pi/L$, ΔK_{\perp}^s en unité de $2\pi/h$. Les pics de diffraction entiers et demi-entiers entre $(1.5,0)_s$ et $(4,0)_s$ sont observables. Le trait noir épais indique la direction spéculaire aux terrasses $(0,0)_t$.

Au-dessus de T_C , la disparition des tiges demi-entières (voir Figure VII-38) traduit le passage d'une structure en marches appariées à une structure marches simples régulière. On obtient alors un ensemble de spectres similaire à celui de la face $\text{Cu}(1,1,11)$ (cf. Figure VII-30). Pour $T < T_C$ et pour $T > T_C$, la faible intensité le long de la tige $(0,0)_t$ en condition antiphase montre que les réseaux de marches doubles et de marches simples sont réguliers.

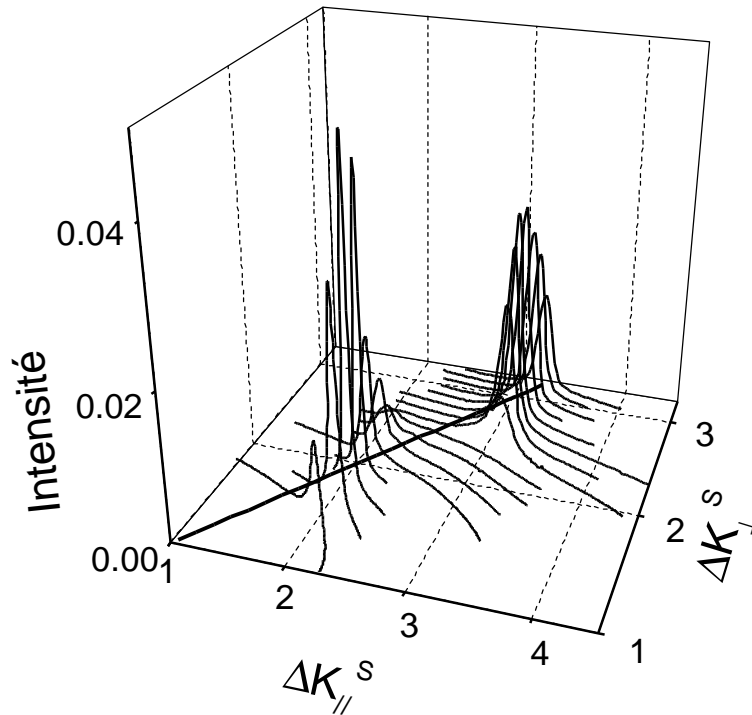


Figure VII-38 : Spectres de diffraction de $\text{Cu}_{83}\text{Pd}_{17}(1,1,11)$, $T=783 \text{ K} > T_C$, tirés de [19]. L'angle d'incidence varie de $q_i=28^\circ$ (spectre à grandes valeurs de ΔK_{\perp}^S) à 58° par pas de 2° . $\Delta K_{//}^S$ en unité de $2\pi/L$, ΔK_{\perp}^S en unité de $2\pi/h$. Les pics de diffraction $(2,0)_S$ et $(3,0)_S$ sont observables. Le trait noir épais indique la direction spéculaire aux terrasses. Les spectres sont similaires à ceux de la face $\text{Cu}(1,1,11)$ (voir Figure VII-30).

De l'analyse des spectres en fonction de la température, S. Goapper *et al.* [8,19] ont obtenu l'évolution de l'asymétrie de largeur de deux terrasses adjacentes $d\ell_0$ (cf. Figure VII-39 et Figure VII-40). On observe que la transition morphologique marches appariées – marches simples débute bien avant T_C (vers $T=500 \text{ K}$) et apparaît continue jusqu'à T_C .

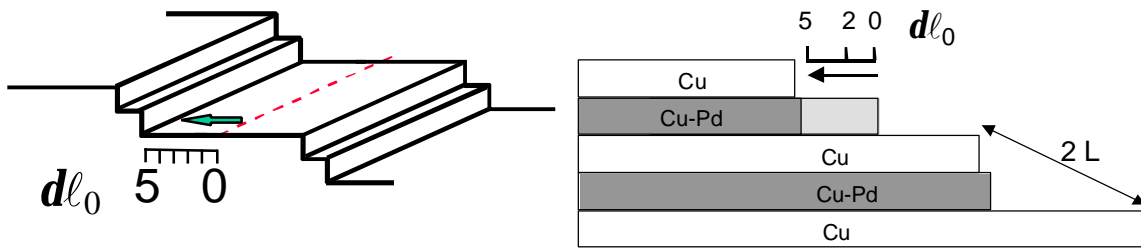


Figure VII-39 : Définition du paramètre $d\ell_0$ décrivant l'asymétrie des terrasses (figure tirée de [8]).

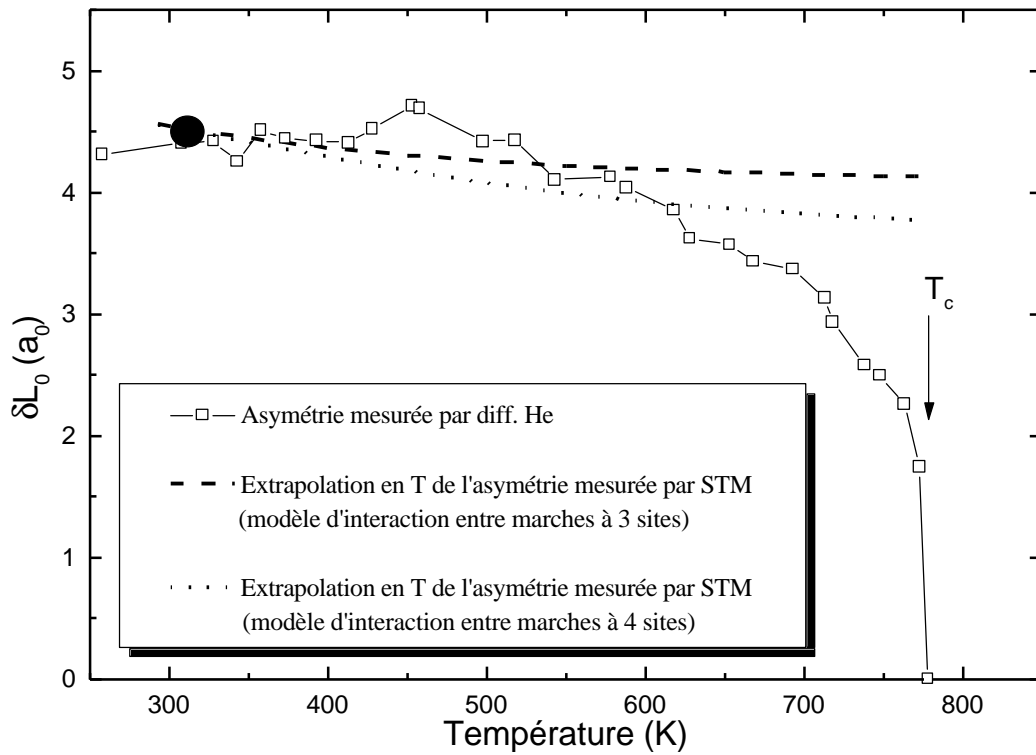


Figure VII-40 : Evolution de l'asymétrie des terrasses en fonction de la température, tirée de [8,19]. (?) Asymétrie mesurée par diffraction d'hélium. Le point noir donne la valeur moyenne de l'asymétrie mesurée par STM à température ambiante.

Les études en fonction de la température de la face de $\text{Cu}_3\text{Au}(1,1,12)$ et de $\text{Cu}_{83}\text{Pd}_{17}(1,1,11)$ permettent de mettre en évidence les points communs et les différences de comportement entre ces deux systèmes :

- Passage, pour les deux systèmes, d'une structure formée de marches doubles dans la phase chimiquement ordonnée ($T < T_C$) à une structure formée de marches simples dans la phase désordonnée ($T > T_C$) (régulière pour $\text{Cu}_{83}\text{Pd}_{17}$, facettée pour Cu_3Au).
- La séparation des marches appariées débute sous T_C . Dès $T=550$ K ($T_C=778$ K) pour $\text{Cu}_{83}\text{Pd}_{17}(1,1,11)$, autour de 650 K ($T_C=663$ K) pour $\text{Cu}_3\text{Au}(1,1,12)$. Pour $\text{Cu}_{83}\text{Pd}_{17}(1,1,11)$, l'évolution entre 300 et 690 K est attribuée à l'excitation thermique des marches ($d\ell_0=4.5$ à 3.5). Entre 690 et 778 K, c'est le mouillage de la surface par le désordre chimique qui est responsable de la séparation des marches. Pour $\text{Cu}_3\text{Au}(1,1,12)$, on peut simplement remarquer : 1) l'absence, observée par STM-VT entre 300 et 500 K, d'excitation thermique comparable à celle de $\text{Cu}_{83}\text{Pd}_{17}$. 2) Dosch *et al.* [36], on observé le mouillage de la surface $\text{Cu}_3\text{Au}(001)$ par le désordre dès T_C-30 K. Une interprétation pour $\text{Cu}_3\text{Au}(1,1,12)$ de la séparation des marches par l'apparition du désordre chimique de surface, identique à celle de $\text{Cu}_{83}\text{Pd}_{17}$, est donc parfaitement raisonnable.
- la surface de $\text{Cu}_3\text{Au}(1,1,12)$ présente, dans la phase ordonnée et dans la phase désordonnée, un réseau irrégulier de marches (proche d'une distribution markovienne), contrairement à la face $\text{Cu}_{83}\text{Pd}_{17}(1,1,11)$. L'origine de ce comportement reste inexplicé.

VII-F. Conclusion de l'étude de la face $\text{Cu}_3\text{Au}(1,1,11)$

Deux faces vicinales de Cu_3Au ont été étudiées : $\text{Cu}_{73.25}\text{Au}_{26.75}(1,1,13)$ et $\text{Cu}_{75.77}\text{Au}_{24.23}(1,1,12)$. Les résultats ont été comparés à l'étude précédente de S. Goapper sur $\text{Cu}_{83}\text{Pd}_{17}(1,1,11)$ [8,19]. On obtient que :

- Dans la phase chimiquement ordonnée, les marches sur les faces $\text{Cu}_3\text{Au}(1,1,12)$ et $\text{Cu}_3\text{Au}(1,1,13)$, comme sur la face de $\text{Cu}_{83}\text{Pd}_{17}(1,1,11)$, sont appariées.
- Dans la phase désordonnée, on observe la formation de structures à marches simples sur les deux alliages.
- La face $\text{Cu}_3\text{Au}(1,1,12)$, dans la phase désordonnée, est facettée entre la face (001) et la face (1,1,5). Ce résultat contraste avec celui de la face $\text{Cu}_{83}\text{Pd}_{17}(1,1,11)$ qui présente, dans la même phase, une structure marches simples régulière.
- Les parois d'antiphase sont visibles sur les faces vicinales, de grandes distances moyennes entre marches, des deux alliages ($\text{Cu}_3\text{Au}(1,1,12)$, $\text{Cu}_3\text{Au}(1,1,13)$ et $\text{Cu}_{83}\text{Pd}_{17}(1,1,11)$). La comparaison avec les observations de Reichert *et al.*[7] sur la face $\text{Cu}_3\text{Au}(001)$ a permis de montrer que c'est la présence du réseau de marches qui est responsable de l'émergence de ces parois.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] T.M. Buck, G.H. Weatley et L. Marchut, *Phys. Rev. Lett.* **51** (1983) 43.
- [2] M.A Newton, S.M. Francis, Y. Li, D. Law et M. Bowker, *Surf Sci.* **259** (1991) 45.
- [3] R.H. Bergmans, M. Van de Grift, A.W. Denier van de Gon et H.H. Brongersma, *Surf. Sci.* **345** (1996) 303.
- [4] L. Potez et A. Loiseau, *Interface Sci.* **2** (1994) 7.
- [5] M.J. Hÿtch et L. Potez, *Phil. Mag.* **A 76** (1997) 1119.
- [6] C. Ricolleau , Thèse de l'Université Paris VI (1992) ; C. Ricolleau, A. Loiseau, F. Ducastelle et R. Caudron, *Phys. Rev. Lett.* **68** (1992) 3591.
- [7] H. Reichert, P.J. Eng, H. Dosch et I.K. Robinson, *Phys. Rev. Lett.* **78** (1997) 3475.
- [8] S. Goapper, Thèse de l'Université de Marne la Vallée (1998).
- [9] S. Goapper, L. Barbier, B. Salanon, A. Loiseau et X. Torrelles, *Phys. Rev.* **B 57** (1998) 12497.
- [10] M. Hansen, *Constitution of binary alloys, Metallurgy and Metallurgical Engineering Series* (McGraw-Hill 1958) p 199.
- [11] S.B. Rivers, W.N. Unertl, H.H. Hung et K.S. Liang, *Phys. Rev.* **B 52** (1995) 12601.
- [12] H. Niehus et C. Achete, *Surf Sci.* **289** (1993) 19.
- [13] A Aslanides, M. Hayoun et V. Pontikis, *Surf. Sci.* **370** (1997) L163.
- [14] T. Hashimoto, K. Nishimura et Y. Takeuchi, *Phys. Lett.* **65 A** (1978) 250.
- [15] G.E. Poquette et D.E. Mikkola, *Trans TMS-AIME* **245** (1969) 743.
- [16] S.M. Allen et J.W Cahn, *Acta Metall.* **27** (1979) 1085.
- [17] J.W. Cahn, *Scripta Met.* **14** (1980) 93.

- [18] H. Reichert et H. Dosch, Surf. Sci. **345** (1996) 27.
- [19] E. Le Goff, L. Barbier, S. Goapper et B. Salanon (soumis).
- [20] S. Song et S.G.J. Mochrie, Phys. Rev. Lett. **73** (1994) 995; Phys. Rev. **B 51** (1995) 10068.
- [21] S. Song, M. Yoon et S.G.J. Mochrie, Surf. Sci. **334** (1995) 153.
- [22] M. Yoon, S.G.J. Mochrie, M.W. Tate, S.M. Gruner et E.F. Eikenberry, Surf. Sci. **411** (1998) 70.
- [23] M. Yoon, S.G.J. Mochrie, D.M. Zehner, G.M. Watson et D. Gibbs, Phys. Rev. **B 49** (1994) 16702.
- [24] G.M. Watson, D. Gibbs, D.M. Zehner, M. Yoon et S.G.J. Mochrie, Surf. Sci. **407** (1998) 59.
- [25] S. Dey, S. Kirukhin, J. West et E.H. Conrad, Phys. Rev. Lett. **77** (1996) 530.
- [26] L. Masson, Thèse de l'Université Paris XI (1994).
- [27] R. Campargue, Thèse, Paris (1970).
- [28] G. Comsa, Surf. Sci. **81** (1979) 57.
- [29] B. Loisel, Thèse de l'Université Paris VII (1989).
- [30] J. Wollschläger, F. Schäfer et K.M. Schröder, Surf. Sci. **396** (1998) 94.
- [31] N.W. Ashcroft et N.D. Mermin, Solid State Physics, Ed. Holt-Saunders (1976).
- [32] J. Perreau, Thèse de l'Université Paris XI (1982).
- [33] P. Fenter et T.M. Lu, Surf. Sci. **154** (1985) 15.
- [34] J. Sprösser, Thèse de l'Université du Maine, Le Mans (1992).
- [35] T.M. Lu et M.G. Lagally, Surf. Sci. **120** (1982) 47.
- [36] H. Dosh, L. Mailänder, A. Lied, J. Piesl, F. Grey, R.L. Johnson et S. Krummacher, Phys Rev Lett. **60** (1988) 2382.

Conclusion de la seconde partie

Au cours de la seconde partie de ce travail de thèse, nous avons présenté les résultats obtenus sur une face $\text{Cu}_{83}\text{Pd}_{17}(1,1,5)$ et sur deux faces vicinales de Cu_3Au : $\text{Cu}_3\text{Au}(1,1,13)$ et $\text{Cu}_3\text{Au}(1,1,12)$. Ces résultats ont été obtenus en utilisant la diffraction d'atomes d'hélium et la microscopie à effet tunnel à température ambiante et en fonction de la température.

Nous avons observé que les faces vicinales $\text{Cu}_3\text{Au}(1,1,13)$ et $\text{Cu}_3\text{Au}(1,1,12)$ ont une structure en marches appariées dans la phase chimiquement ordonnée. Ce résultat généralise l'idée, introduite par les observations réalisées sur $\text{Cu}_{83}\text{Pd}_{17}(1,1,11)$ [1,2] et sur une vicinale de (110) [3], que l'ordre chimique de volume a une influence sur la morphologie de surface.

L'émergence des parois d'antiphase en surface est immédiatement observable sur les faces vicinales (possédant la structure en marches doubles) contrairement aux observations de Reichert *et al.* [4] sur une face dense ($\text{Cu}_3\text{Au}(001)$). Nous montrons ainsi que c'est la présence du réseau de marches qui autorise l'émergence de ces parois.

La structure marches simples observée, dans la phase ordonnée, sur la face $\text{Cu}_{83}\text{Pd}_{17}(1,1,5)$ est a priori surprenante. Ce résultat montre que la morphologie d'équilibre de ces surfaces résulte d'une balance entre les énergies de terrasses, de marches et de parois d'antiphase. L'observation d'une structure différente entre les faces $\text{Cu}_{83}\text{Pd}_{17}(1,1,5)$ et $\text{Cu}_{83}\text{Pd}_{17}(1,1,11)$ est un élément important de validation des futurs modèles traitant de la morphologie des surfaces vicinales d'alliages.

Dans la phase désordonnée, la structure en marches appariées disparaît sur les deux alliages. Les faces vicinales de $\text{Cu}_{83}\text{Pd}_{17}$ présentent un réseau régulier de marches simples [1,2,3]. Les surfaces de Cu_3Au étudiées présentent, quant à elles, une structure facettée.

Ainsi, le panorama obtenu sur la structure des faces vicinales d'alliages A_3B cfc L1_2 est plus riche que la simple règle : $T < T_C \rightarrow$ structure marches doubles, $T > T_C \rightarrow$ structure marches simples.

Nous avons exploré, dans l'espace des paramètres, la variation de la morphologie de surface en fonction de l'angle de coupe ($\text{Cu}_{83}\text{Pd}_{17}(1,1,11)$ et $\text{Cu}_{83}\text{Pd}_{17}(1,1,5)$) et en fonction de la nature de l'alliage ($\text{Cu}_{83}\text{Pd}_{17}(1,1,11)$ et $\text{Cu}_3\text{Au}(1,1,11)$). La structure singulière de $\text{Cu}_{83}\text{Pd}_{17}(1,1,5)$ implique la présence de parois d'antiphase parallèlement aux marches. Pour Cu_3Au , les parois d'antiphases présentent une orientation préférentielle dans les directions [100] et [010] différentes de celle des marches pour une face (1,1,5). On peut également remarquer que le facettage observé sur la face $\text{Cu}_3\text{Au}(1,1,12)$ se produit entre les faces (001) et (1,1,5) qui est, par conséquent, une face stable. Enfin, les calculs à $T=0$ K de A. Aslanides *et al.* [5] pour la face $\text{Cu}_3\text{Au}(1,1,5)$ indiquent que l'état de plus basse énergie possède la structure en marches doubles. Tous ces éléments font que l'étude de la $\text{Cu}_3\text{Au}(1,1,5)$ complèterait avantageusement notre étude et apporterait une comparaison nécessaire pour valider l'interprétation proposée pour la structure marches simples de la face $\text{Cu}_{83}\text{Pd}_{17}(1,1,5)$.

[1] S. Goapper, Thèse de l'Université de Marne la Vallée (1998).

[2] L. Barbier, S. Goapper, B. Salanon, R. Caudron, A. Loiseau, J. Alvarez, S. Ferrer et X. Torrelles, *Phys. Rev. Lett.* **78** (1997) 3003.

[3] L. Barbier, B. Salanon et A. Loiseau, *Phys. Rev.* **B 50** (1994) 4929.

[4] H. Reichert, P.J. Eng, H. Dosch et I.K. Robinson, *Phys. Rev. Lett.* **78** (1997) 3475.

[5] A Aslanides, M. Hayoun et V. Pontikis, *Surf. Sci.* **370** (1997) L163.