Dispositif permettant l'étude de la désorption thermique à partir de monocristaux. Application aux cas de CO et NO sur rhénium

G. Piquard, J.P. Mihe, M. Housley, R. Ducros

► To cite this version:

G. Piquard, J.P. Mihe, M. Housley, R. Ducros. Dispositif permettant l'étude de la désorption thermique à partir de monocristaux. Application aux cas de CO et NO sur rhénium. *Revue de Physique Appliquée*, 1978, 13 (1), pp.43-48. 10.1051/rphysap:0197800130104300 . jpa-00244420

HAL Id: jpa-00244420

<https://hal.science/jpa-00244420>

Submitted on 1 Jan 1978

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.

Classification
Physics Abstracts
78.56

DISPOSITIF PERMETTANT L'ÉTUDE DE LA DÉSORPTION THERMIQUE A PARTIR DE MONOCRISTAUX APPLICATION AUX CAS DE CO ET NO SUR RHÉNIUM

G. PIQUARD, J. P. MIHE, M. HOUSLEY et R. DUCROS

LARIGS, Laboratoire Maurice Letort,
C. N. R. S. B. P. 104, 54600 Villers-les-Nancy, France

(Reçu le 16 septembre 1977, accepté le 13 octobre 1977)

Résumé. — On a réalisé un appareillage permettant d'obtenir des spectres de désorption thermique à partir de surfaces monocristallines de faibles dimensions. Le système comprend deux enceintes disposant chacune d'un pompage indépendant, ce qui permet de multiplier par 20 le rapport signal/bruit obtenu avec des enceintes classiques.

Le dispositif de variation linéaire de la température d'échantillon est commandé par la tension d'un thermocouple W-Re 5 %, W-Re 26 % soudé par point sur le monocristal. Il permet des vitesses de montée de quelques degrés par seconde à quelques dizaines de degrés par seconde.

Abstract. — A system enabling the study of thermal desorption from small single crystal surfaces has been realised. It is composed of two chambers with independent pumping and increases by a factor of 20 the signal/noise ratio obtained with a classical equipment.

The linear temperature variation is piloted by a W-Re 5 %, W-Re 26 % thermocouple spot welded on the crystal. The temperature can be varied from several degrees/s to several tens of degrees/s.

1. Introduction. — L'étude de l'adsorption des gaz sur monocristaux nécessite l'emploi simultané de plusieurs techniques pour obtenir des informations sur les structures superficielles, les états d'adsorption et leurs énergies de liaison avec le substrat, le degré de recouvrement. Cette dernière grandeur est particulièrement utile pour l'interprétation des diagrammes de diffraction et la détermination des structures superficielles possibles. Dans ses travaux sur l'adsorption du soufre sur le cuivre, l'argent et le platine J. Oudar [1] utilise pour déterminer cette grandeur du soufre marqué à l'isotope ^{35}S et mesure la radioactivité en surface. Cette méthode qui permet d'obtenir une bonne précision est limitée aux éléments possédant un isotope radioactif de caractéristiques acceptables (période, type de radioactivité). La spectroscopie des électrons Auger et la désorption thermique permettent également, moyennant un étalonnage préalable, de connaître le degré de recouvrement d'une surface avec une précision acceptable.

La désorption thermique à partir des surfaces monocristallines de petites dimensions ($\approx 1\text{ cm}^2$) pose cependant des problèmes. En effet la surface des pièces annexes nécessaires au support et au chauff-

fage du monocristal (filament et wehnelt du canon, céramique) est supérieure à celle de l'échantillon et donne, lors du chauffage du monocristal des désorptions parasites. Le spectre que l'on cherche à étudier est alors noyé dans un bruit de fond important et se trouve difficilement utilisable. Pour palier cet inconvénient plusieurs techniques ont été proposées. T. E. Madey [2] introduit les gaz au moyen d'une seringue qui débouche à proximité de la surface monocristalline. Le jet moléculaire ainsi créé donne au voisinage de cette surface une pression équivalente supérieure à ce qu'elle est ailleurs dans l'enceinte. On adsorbe ainsi les particules sur la surface monocristalline essentiellement. Ce système n'évite cependant pas les adsorptions parasites. Un autre système utilisé par J. T. Yates *et al.* [3] consiste à chauffer le cristal par un rayonnement lumineux focalisé sur sa surface. Cette méthode a cependant l'inconvénient de produire une variation non linéaire de la température de la surface en fonction du temps ce qui rend l'étude des spectres de désorption plus complexe. De plus, la température maximale est limitée à environ 1 000 K.

Le système que nous avons mis au point permet

d'obtenir les spectres de désorption thermique à partir de surfaces monocristallines de dimensions faibles (de l'ordre de 1 cm^2) et d'éviter les inconvénients signalés. Dans un premier paragraphe nous exposerons le principe de la méthode. Nous décrirons ensuite les différentes parties de l'installation et donnerons quelques résultats obtenus.

2. Principe de l'installation. — Un schéma de principe est donné sur la figure 1. Dans une première enceinte se trouve le monocristal et son système de chauffage (un canon à bombardement électronique qui sera décrit plus loin) fixé sur un manipulateur permettant des déplacements dans trois directions perpendiculaires et un mouvement de rotation autour

FIG. 1. — Schémas de principe de l'installation. 1. Echantillon ; 2. Canon de chauffage ; 3. Enceinte principale ; 4. Enceinte du spectromètre de masse ; 5. Diffracteur d'électrons lents ; 6. Pompe à sublimation de titane ; 7. Hublot d'observation.

[Schematic diagram of the apparatus. 1. Sample ; 2. Heating filament ; 3. Main chamber ; 4. Mass spectrometer chamber ; 5. LEED optics ; 6. Titanium sublimation pump ; 7. Viewport ;]

d'un axe vertical. Dans cette enceinte se trouve également une optique de diffraction d'électrons lents pour l'étude des structures superficielles de la surface et pour le contrôle de sa propreté par spectroscopie des électrons Auger. Dans une deuxième enceinte disposant d'un pompage indépendant, séparée de la première par un trou en mince paroi de 3 mm de diamètre, se trouve le spectromètre de masse dont la source est à 3 mm du trou. Lors des expériences de désorption thermique, la face avant du monocristal est placée en vision directe de la source du spectro-

mètre de masse à travers ce trou et aussi près que possible de lui ($l \simeq 1 \text{ mm}$). On ne recueille alors dans la deuxième chambre que ce qui désorbe de la face avant du monocristal. Les particules qui désorbent de la face arrière et des pièces annexes sont pompées dans la première chambre et ne donnent dans la deuxième que des perturbations négligeables. D'autre part, la disposition en vision directe de la source du spectromètre de masse et de l'échantillon permet d'analyser les espèces condensables comme les oxydes ou les radicaux libres.

La disposition relative de l'échantillon monocristallin et du trou en mince paroi et leurs dimensions entraînent que l'on ne recueille dans la deuxième chambre qu'une partie des particules qui quittent la face avant du monocristal. Soient S et dS' les surfaces de l'échantillon et du trou situées à une distance l comme indiqué sur le schéma ci-dessous. Le flux de particules émis d'un élément dS de la surface S vers la surface dS' dans l'angle solide $d\Omega$ est donné par

$$d\phi \rightarrow \frac{n}{\pi} dS \cos \theta d\Omega$$

en supposant que la désorption suit la loi du cosinus
 n : nombre de particules/ $\text{cm}^2 \times s$ qui quittent la surface dans 2π stéradians,

$d\Omega$: angle solide d'où l'on voit dS depuis dS'

$$d\phi = \frac{n}{\pi} \frac{dS \times dS' \cos \theta}{R^2}$$

Si on prend comme élément dS une couronne de rayon r et de largeur dr

$$dS = 2\pi r dr, \quad r = l \times \tan \theta, \quad dr = l \times \frac{d\theta}{\cos^2 \theta}$$

$$R = \frac{1}{\cos \theta}$$

$$d\phi = 2n \cos \theta \sin \theta d\theta \times dS'$$

$$\phi = n dS' \sin^2 \theta.$$

FIG. 2. — (Dans le texte.)

[(Included in the text.)]

Dans l'installation mise au point, l'échantillon a 6 mm de diamètre et se trouve à moins d'un millimètre du trou en mince paroi de 3 mm de diamètre

$$\sin^2 \theta > \frac{9}{10} = 0,9.$$

La surface monocristalline effectivement échantillonnée a donc une aire approximativement égale à celle du trou en mince paroi.

Il est enfin important de calculer le rapport α du signal recueilli sur le bruit de fond provenant des désorptions parasites que l'installation a comme but de minimiser.

Le flux φ qui vient d'être calculé donne dans la deuxième chambre un signal qui est proportionnel à la pression P_2 résultant de ce flux

$$P_2 = \frac{n \, dS' \sin^2 \theta}{F_2} kT.$$

F_2 : vitesse de pompage dans la seconde chambre.

Si on suppose que n' particules désorbent par seconde des pièces annexes, ce flux de particules donne dans la première chambre une pression P'_1 ,

$$P'_1 = \frac{n' kT}{F_1}.$$

F_1 : vitesse de pompage dans la première chambre.

Cette pression donne un flux de particules φ' à travers le trou en mince paroi vers la deuxième chambre

$$\varphi' = \frac{n' kT}{F_1} \frac{d\sigma}{(2 \pi m kT)^{1/2}}.$$

$d\sigma$: section efficace de pompage à travers le trou en mince paroi.

De ce flux il résulte une pression stationnaire P'_2 dans la deuxième chambre

$$P'_2 = \frac{n'(kT)^2 d\sigma}{F_1 F_2 (2 \pi m kT)^{1/2}}$$

d'où

$$\alpha = \frac{P_2}{P'_2} = F_1 \cdot \frac{n \, dS'}{n' d\sigma} \left(\frac{2 \pi m}{kT} \right)^{1/2} \sin^2 \theta.$$

Ce calcul simple montre que notre système multiplie par un facteur

$$f = F_1 \frac{dS'}{d\sigma} \left(\frac{2 \pi m}{kT} \right)^{1/2} \sin^2 \theta$$

le rapport signal/bruit que l'on aurait en utilisant un système classique à une seule chambre. En effet dans ce cas, ce rapport est évidemment égal à n/n' .

On a vu que $\sin^2 \theta \simeq 0,9$; $(2 \pi m/kT)^{1/2}$ dépend de la nature des gaz et vaut $10^{-4} \text{ s} \times \text{cm}^{-1}$ pour les gaz usuels (air, CO, N₂, etc...).

Pour augmenter α on doit donc augmenter F_1 et $dS'/d\sigma$.

$dS'/d\sigma$: rapport de la surface du trou en mince paroi à la section efficace de pompage de ce trou lorsque le cristal se trouve à 1 mm de ce dernier. Ce rapport est en fait égal au rapport des conductances du trou en mince paroi en présence et en absence du cristal. Il a expérimentalement été trouvé égal à 2, comme $F_1 = 10^5 \text{ cm}^3/\text{s}$, on a $f = 20$. Notre système améliore donc le rapport signal/bruit d'un facteur 20 par rapport à ce qu'il serait avec un système classique. On pourrait théoriquement augmenter considérablement ce facteur en appliquant le cristal contre le trou, ce qui donnerait

$$d\sigma = 0, \quad f = \infty.$$

Il est malheureusement difficile d'approcher à moins d'un millimètre le cristal du trou en mince paroi car on risque de provoquer un contact entre les thermocouples soudés par point sur le monocristal et la paroi séparant les deux enceintes, ce qui entraînerait de graves perturbations dans le système de régulation de température de l'échantillon. Il reste la possibilité d'augmenter F_1 , mais on est également limité par le diamètre d'aspiration des pompes et leur coût.

Si on connaît avec une bonne précision n le nombre de particules qui quittent la face avant du monocristal, il est plus difficile d'estimer n' , nombre de particules qui quittent les pièces annexes. Seules interviennent les pièces dont la température s'élève en même temps que celle de l'échantillon. Le filament dont la température est rapidement portée à 2 000 K avant que la température de l'échantillon ne commence à s'élever, donne un pic de désorption parasite p_f qui apparaît sur la courbe d'enregistrement avant le spectre de désorption thermique du monocristal (cf. Fig. 6). Le filament n'intervient pas pour perturber les mesures. Les surfaces qui interviennent sont comme nous l'avons déjà dit, l'extrémité du Wehnelt et de la céramique qui l'entoure. Ces surfaces ne sont cependant pas portées aux mêmes températures que l'échantillon. Compte tenu de la géométrie de ces pièces on peut donc estimer que n et n' sont du même ordre de grandeur et que α est compris entre 10 et 20

$$10 < \alpha < 20 \quad \text{pour les gaz usuels.}$$

3. Dispositif expérimental. — 3.1 ECHANTILLONS. PRÉPARATIONS. — Les matériaux étudiés sont des métaux réfractaires (d'abord rhénium, puis tantale et tungstène) monocristallins. Les échantillons se présentent sous forme de pastilles pseudo-circulaires de 6,5 mm de diamètre environ et dont l'épaisseur varie entre 0,4 et 1,2 mm. La face avant destinée à l'étude est préparée par les techniques métallographiques classiques. En raison de leur caractère réfractaire, les traitements de normalisation et de décontamination (décarburation, désulfuration, etc...) doivent se faire à très hautes températures ($> 2\,200 \text{ K}$). Pour les réaliser le bombardement électronique nous a paru être le mode de chauffage le plus commode

et le plus efficace. Les systèmes à plaque-support chauffante commercialisés étant par ailleurs limités en température, le chauffage par effet Joule à travers le cristal [4] présentent l'inconvénient majeur d'offrir d'importantes surfaces métalliques induisant des désorptions parasites. Ce bombardement électronique est pratiqué sur la face *arrière* du cristal afin de ne modifier ni l'état structural de la surface, ni les états d'adsorption.

3.2 FIXATION, DÉPLACEMENT ET CHAUFFAGE DE L'ÉCHANTILLON. — L'ensemble four-échantillon et son dispositif de maintien sont représentés sur la figure 3 et sur la planche photographique n° 1 (la nomenclature utilisée dans le texte qui suit leur est commune).

Le four de chauffage est utilisé comme support de l'échantillon. Ses dimensions ont été réduites au maximum ($\varnothing = 16$ mm, $L = 35$ mm) de façon d'une part, à occulter aussi peu que possible l'écran de diffraction d'électrons lents et d'autre part à permettre son montage dans les bras-déport modifiés (1) d'un manipulateur TUM 3 commercialisé par la Société RIBER. Il est également adapté au dispositif de *TILT* (système de biellettes (2) permettant de faire osciller la face avant du monocristal autour de sa position verticale initiale) de ce manipulateur.

Le corps de four (3) est usiné dans une pyrophyllite naturelle à qui un recuit mené jusqu'à 1 300 °C confère des caractéristiques mécaniques et diélectriques convenables (isolement à 3 kV) ainsi qu'une structure compacte compatible avec une utilisation dans l'ultravide.

L'élément émetteur est un filament de tungstène (4) de $\varnothing 20/100$ mm dont les tiges-support sont maintenues dans un bifilaire en alumine frittée (5). Il est porté à un potentiel négatif variable jusqu'à -3 kV.

L'ensemble filament-bifilaire est contenu et centré dans un wehnelt en tantale (6) dont on peut faire varier également le potentiel par rapport au filament.

La face avant du corps de four est revêtue d'un blindage de molybdène (7), relié à la terre, indispensable pour supprimer les effets de charge de la céramique isolante par bombardement électronique au cours des expériences de DEL ou de spectroscopie d'électrons Auger par la méthode du potentiel retardateur.

Le maintien et le centrage du cristal (8) s'effectuent au moyen de trois pattes (9) soudées à la face arrière du monocristal et introduites dans trois trous (10) réalisés à cet effet dans la céramique ; l'immobilisation de l'échantillon dans la position souhaitée se fait au moyen de 3 vis (11) qui assurent également la mise au potentiel désiré du cristal.

Les pattes sont de faibles dimensions (fil cylindrique recuit de $\varnothing 0,3$ mm) de façon à réduire au maximum la désorption parasite et à limiter l'échauffement des pièces support par conduction. Elles sont réalisées en rhénium de haute pureté afin d'éviter toute pol-

FIG. 3. — Schéma du système de chauffage du cristal.

[Schematic diagram of the crystal heating system.]

PLANCHE I. — Ensemble du support de four-porte échantillon. Nomenclature commune à la figure 3 et à la planche I. 1. Bras-déport ; 2. Biellette ; 3. Corps du four ; 4. Filament ; 5. Bifilaire ; 6. Wehnelt ; 7. Blindage ; 8. Cristal ; 9. Patte-support ; 10. Orifice de fixation ; 11. Vis ; 12. Thermocouple ; 13. Plaque à bornes.

[Crystal support assembly. Numbers common to figure 3 and this plate. 1. Off-axis arm of manipulator ; 2. « Tilt » mechanism ; 3. Support for heating filament ; 4. Filament ; 5. Insulating sleeve ; 6. Focus electrode ; 7. Electrostatic shield ; 8. Crystal ; 9. Crystal-support leg ; 10. Fixing hole ; 11. Fixing screw ; 12. Thermocouple ; 13. Terminal block.]

lution du cristal par diffusion superficielle durant les recuits à haute température.

Deux thermocouples (12) tungstène-rhénium 5 %, tungstène-rhénium 26 % de 0,1 mm de diamètre, soudés sur la face avant de l'échantillon permettent indépendamment la régulation et la mesure. On a

FIG. 6. — Spectres de désorption thermique. Courbe 1 : CO/Re (S) $[14(0001) \times (10\bar{1}1)]$. Courbe 2 : NO/Re (S) $[14(0001) \times (10\bar{1}1)]$.

[Thermal desorption curves. 1. CO/Re (S) $[14(0001) \times (10\bar{1}1)]$. 2. NO/Re (S) $[14(0001) \times (10\bar{1}1)]$.]

deux états α qui apparaissent à basse température, un état β qui apparaît à température plus élevée.

On remarque également au début du spectre le pic de désorption p_f provenant du filament du canon. On remarque enfin que la ligne de base évolue en

fin de spectre. Cette évolution est due à la formation de quantités importantes de CO par suite du chauffage des pièces annexes. Cette variation lente et continue permet cependant de recueillir sans difficulté le spectre de désorption de l'état β .

Enfin on donne sur la figure 6 (courbe 2) le spectre de désorption obtenu à partir d'une surface Re (S) $[14(0001) \times (10\bar{1}1)]$ saturée en monoxyde d'azote à température ordinaire. On ne recueille que de l'azote résultant de la décomposition du monoxyde en atomes d'azote et d'oxygène et de la recombinaison de ces atomes en surfaces. Les atomes d'oxygène jusqu'aux températures où a été porté l'échantillon restent en surface et donnent une structure (2×2) analogue à celle qui a été obtenue lors de l'adsorption de l'oxygène sur cette même surface.

5. Conclusion. — L'installation mise au point permet donc d'obtenir dans de bonnes conditions des spectres de désorption thermique à partir de petites surfaces de monocristaux métalliques. Ces performances pourraient être améliorées par l'adjonction dans la première enceinte d'une pompe à sublimation de titane, ce qui devrait augmenter notablement la vitesse de pompage au niveau de cette enceinte et augmenter dans les mêmes proportions le rapport signal/bruit.

Remerciements. — Nous remercions le C. N. R. S. pour le contrat A. T. P. 1 U 06 qui nous a permis de réaliser ce travail.

Bibliographie

- [1] OUDAR, J., *C. R. Hebd. Séan. Acad. Sci.* **249** (1959) 91.
BENARD, J., OUDAR, J., CABANE-BROUTY, F., *Surf. Sci.* **3** (1965) 359.
- [2] MADEY, Th. E., *Surf. Sci.* **33** (1972) 355.
- [3] YATES, J. T. Jr., KING, D. A., *Surf. Sci.* **32** (1972) 479.
YATES, J. T. Jr., MADEY, Th. E., *Surf. Sci.* **28** (1971) 437.
- [4] LYON, H. B., SOMORJAI, G. A., *J. Chem. Phys.* **46** (1967) 2539.
- SMITH, D. L., MERRILL, R. P., *J. Chem. Phys.* **52** (1970) 5861.
- [5] HOUSLEY, M., DUCROS, R., PIQUARD, G., CASSUTO, A., *Surf. Sci.* (à paraître).
- [6] DUCROS, R., HOUSLEY, M., ALNOT, M., CASSUTO, A., *Surf. Sci.* (à paraître).