

ECOLE POLYTECHNIQUE FEDERALE DE LAUSANNE

ETATS D'ADSORPTION DU POTASSIUM SUR LE CUIVRE

THESE 133

présentée à l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne pour l'obtention
du grade de Docteur ès Sciences Techniques

par

YVES DE RIBAUPIERRE
Ingénieur-physicien diplômé EPUL

Lausanne, mai 1971

ECOLE POLYTECHNIQUE FEDERALE DE LAUSANNE

Vu le rapport présenté par le jury d'examen, composé de Monsieur le Professeur J.-P. Borel et Messieurs Lucien Petermann et Paul Dinichert, l'Ecole polytechnique fédérale de Lausanne autorise l'impression de la thèse No 133 de

Monsieur Yves de RIBAUPIERRE

intitulée

"Etats d'adsorption du potassium sur le cuivre"

Au nom de
l'Ecole Polytechnique
Fédérale de Lausanne
Le Président
(signé) M. Cosandey

Lausanne, le 10 août 1971

RESUME

L'étude de la thermo-désorption du potassium sur un monocristal de cuivre, par une technique de jet, met en évidence l'existence de plusieurs phases adsorbées, dont la stabilité dépend de la densité et de la température. Des transitions de phase sont observées lors de la variation de ces paramètres.

On peut vérifier que, dans leur thermo-désorption, certaines de ces phases suivent la loi d'Arrhénius, avec les valeurs suivantes:

-à faible densité, moins de 10^{-3} monocouche: gaz de surface

$$E = 2,6 \text{ eV} \quad p_0 = 10^{15} \text{ Hz}$$

-à densité moyenne, E varie avec la densité

-à forte densité, plus d'une monocouche:

$$E = 0,96 \text{ eV} \quad p_0 = 10^{13} \text{ Hz} .$$

1. The first part of the document discusses the importance of maintaining accurate records of all transactions and activities. It emphasizes that this is essential for ensuring transparency and accountability in the organization's operations.

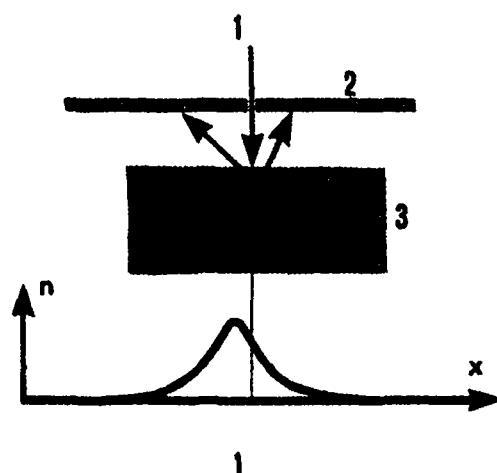
2. The second part of the document outlines the various methods and tools used to collect and analyze data. It highlights the need for consistent and reliable data collection processes to support informed decision-making.

3. The third part of the document focuses on the implementation of data management systems. It details the steps involved in selecting, configuring, and maintaining these systems to ensure they meet the organization's specific requirements and provide a secure environment for data storage and access.

I. INTRODUCTION

1. Motivation

Lors d'une étude de diffusion sur une surface monocristalline de cuivre, servant de cible à un jet d'argent, nous avons observé la désorption suivante:



1. jet incident

2. lame de quartz

3. échantillon

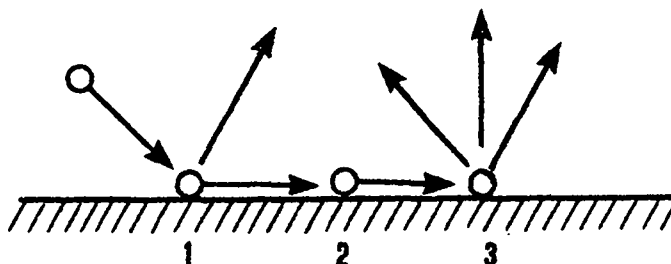
n. densité optique

x. distance par rapport au faisceau incident

La méthode d'observation consistait à mesurer par transmission optique l'épaisseur du dépôt de condensation formé sur la lame de quartz.

Cette observation nous a amené à l'étude de la désorption en tant que telle.

Une expérience de désorption comporte schématiquement les étapes suivantes.



The first part of the document discusses the importance of maintaining accurate records of all transactions. It emphasizes that every entry should be supported by a valid receipt or invoice. This ensures transparency and allows for easy verification of the data.

In the second section, the author details the various methods used to collect and analyze the data. This includes both manual data entry and the use of specialized software tools. The goal is to ensure that the data is both accurate and easy to interpret.

The third part of the document provides a detailed breakdown of the results. It shows that there is a clear trend in the data, which is consistent with the initial hypothesis. The author also discusses the limitations of the study and suggests areas for future research.

Finally, the document concludes with a summary of the key findings and a final statement on the overall value of the research. The author expresses confidence in the results and hopes that they will be helpful to others in the field.

The following table shows the results of the data analysis. The data is presented in a clear and concise format, making it easy to understand. The table includes columns for the different categories and rows for the individual data points.

Category	Value 1	Value 2	Value 3
A	10	20	30
B	15	25	35
C	20	30	40
D	25	35	45
E	30	40	50

The data shows a clear upward trend in all categories, which is consistent with the initial hypothesis. This suggests that the factors being studied are having a positive impact on the results.



1) Les atomes incidents sont partiellement adsorbés et partiellement réfléchis.

2) Les atomes adsorbés diffusent en surface.

3) Les atomes adsorbés désorbent avec une certaine distribution angulaire.

L'étape 1) est relativement bien connue dans le cas d'un métal déposé sur un métal: on sait que le taux de collage est voisin de 1 (18,29,32) .

Les travaux concernant l'étape 2) ont fourni des résultats très variables suivant les auteurs (6,9,16,36) . Une étude est actuellement en cours au laboratoire (34,35) .

L'observation de l'étape 3) a montré des anomalies relativement au facteur pré-exponentiel de la probabilité de désorption (2,28) , ainsi que dans la distribution angulaire déduite de la loi de Knudsen (31) .

Le présent travail se situe dans le cadre de la troisième étape, en vue de vérifier que les anomalies observées font bien partie du phénomène de désorption et ne sont pas dues à des conditions expérimentales.

2. Choix de la technique expérimentale et du couple cuivre-potassium

Pour étudier, dans les conditions les plus simples, la cinétique de désorption, nous avons adopté une technique de jet de potassium sur une surface orientée d'un monocristal de cuivre; ce choix résulte des propriétés suivantes:

a) La technique de jet métallique permet d'obtenir des conditions initiales d'adsorption-désorption précises. Elle permet d'étudier de faibles temps de relaxation (0,1 s), car les mesures de flux qui en découlent ne



dépendent pas de la constante de temps du pompage de l'enceinte.

La cinétique de relaxation ainsi que la cinétique de formation de la phase adsorbée peuvent être alors mises en évidence.

Enfin, par un développement ultérieur de l'expérience, cette technique pourrait s'adapter à une étude de la distribution angulaire; elle est donc beaucoup plus souple que les techniques de mesure de pression.

b) On peut distinguer deux types de désorption: la désorption spontanée (thermo-désorption) et la désorption stimulée (photo-désorption).

Pour des raisons de simplicité expérimentale, nous avons choisi d'étudier principalement le premier type.

On peut, en outre, observer la désorption de deux manières différentes: soit en mesurant le flux d'atomes désorbés, soit en mesurant le nombre d'atomes qui restent à la surface.

La première méthode a l'avantage d'être directe, sensible à la variation des paramètres de la désorption, et est relativement simple à exploiter.

c) L'utilisation d'un monocristal permet la réalisation d'une face orientée. L'absence de joints de grains diminue certains risques de pollution par diffusion de volume des impuretés, ainsi que la diffusion du potassium dans l'échantillon.

d) Le cuivre est un des rares métaux qui permette d'obtenir facilement une surface propre et polie (10,19) sous ultra-vide; de plus, il ne réagit ni ne s'allie avec le potassium.

e) Grâce à son potentiel d'ionisation (4,3 eV), le potassium peut être détecté sélectivement par la méthode d'ionisation de contact, sans utiliser un spectromètre de masse (20). En outre, le grand diamètre atomique du potassium l'empêche de diffuser dans le cuivre (cf annexe 3).

3. Description des méthodes utilisées

a) Thermo-désorption isotherme

Sur un échantillon dont la température T_0 est stabilisée, on envoie un jet atomique incident pendant un temps t_0 , et on enregistre les flux désorbés. Une polarisation positive de l'échantillon permet une désorption ionique ou atomique, alors qu'une polarisation négative n'autorise qu'une désorption sous forme atomique.

Cette méthode donne des indications précises sur les temps de relaxation du système; elle met en évidence l'évolution de l'état de la surface (apparition d'un nouvel état d'adsorption, variation de la probabilité de désorption en fonction de la densité, etc).

Elle a le principal inconvénient d'être longue. Les paramètres que l'on peut varier expérimentalement sont: la température T_0 de la surface, la valeur du flux incident Q_0 et le temps t_0 . En faisant varier ce dernier, il est possible de suivre l'évolution de la surface en fonction de la concentration. Très souvent, on choisit un régime stationnaire: t_0 est alors supérieur aux temps de relaxation de la surface.

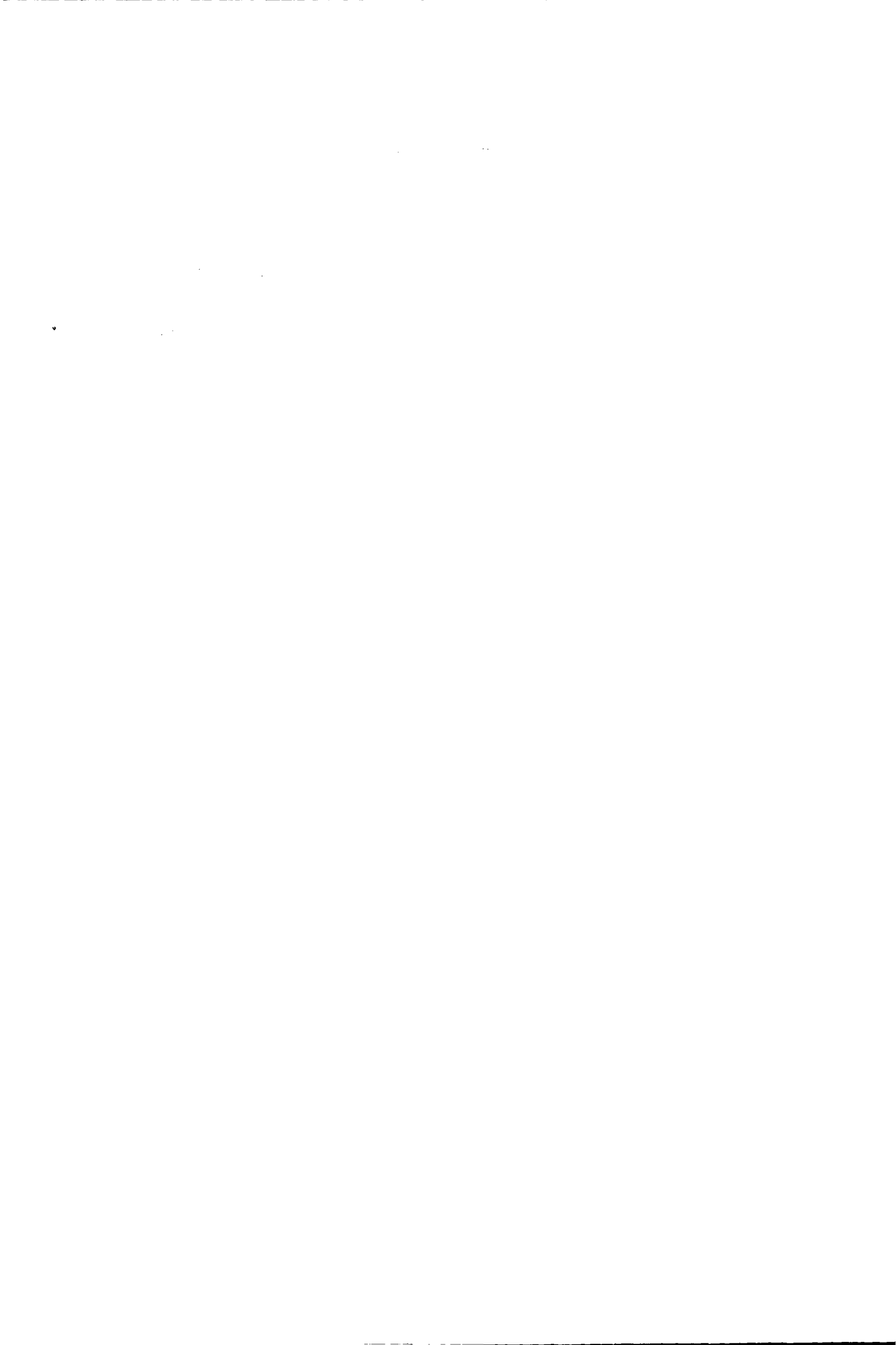
b) Thermo-désorption pulsée

On produit un dépôt de potassium en ouvrant pendant un temps t_0 l'obturateur de la source. Après homogénéisation de la couche adsorbée, on chauffe l'échantillon à vitesse constante, tout en mesurant les flux désorbés. La polarisation de l'échantillon est positive ou négative pour les mêmes raisons que précédemment.

Cette méthode permet de distinguer les états d'adsorption qui n'ont pas la même énergie d'activation, mais elle ne donne pas, sans hypothèses, de renseignements sur les facteurs pré-exponentiels. Les différents états se présentent à



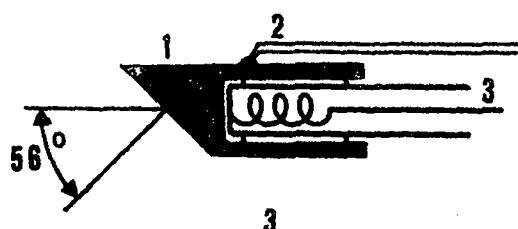
l'enregistrement sous forme de pics successifs, correspondant à des énergies de désorption croissantes. Les paramètres variables expérimentalement sont: la vitesse de chauffage v , le taux de couverture initial n_0 et la température initiale T_0 . La vitesse de chauffage est limitée par le gradient thermique toléré, soit, dans notre cas, 1° sur la zone sensible. Dans ces conditions, la vitesse ne doit pas dépasser 1° par seconde.



II. DISPOSITIF EXPERIMENTAL

1. L'échantillon

Les échantillons monocristallins sont réalisés à partir de cuivre à 99,99 % par la méthode de Bridgeman. Ils sont ensuite orientés par rayons X (*), puis usinés par électro-érosion. Une fois finis, ils se présentent sous forme de cylindres creux d'environ 2 cm de longueur et 1 cm de diamètre, coupés obliquement à 56° (fig 3)



- 1. monocristal
- 2. thermo-couple
- 3. chauffage

La face utile est polie électrolytiquement sur une machine à électrodes tournantes, (11). Nous obtenons ainsi une surface polie dont les défauts de planéité sont inférieurs à 0,01 mm sur 8 mm de diamètre.

L'échantillon est monté dans l'enceinte qui est dégazée

(*) Deux orientations ont été utilisées (111) et (100). Nous avons choisi ces deux orientations particulières à cause de leur grande symétrie et parce que les surfaces correspondantes sont stables, c'est-à-dire qu'elles restent polies après des recuits sous ultra-vide. Les mesures initiales ont été faites sur une face (111); par la suite, nous avons simultanément amélioré l'installation et utilisé une face (100). Les résultats mentionnés concernent toujours la face (100).



par un étuvage à 250° pendant quelques heures. Il subit enfin une préparation sous ultra-vide, qui consiste en une succession de dépôts de potassium et de recuits à 700°. On constate que les propriétés de la surface, relativement à la désorption, évoluent pendant cette préparation, et se stabilisent après un certain nombre de cycles. Par exemple, à 600°, pour des impulsions constantes du flux incident, nous observons que l'amplitude des impulsions du courant émis par l'échantillon augmente régulièrement au début du traitement, pour atteindre une valeur constante après une vingtaine de cycles.

Nous interprétons cette évolution par la formation sur la surface de complexes "potassium-défauts". Deux sortes de défauts sont capables de réagir avec le potassium:

- 1) des impuretés chimiques, qui proviennent du traitement préalable de l'échantillon, ou qui diffusent du volume vers la surface.
- 2) des défauts cristallins, tels que des émergences de dislocation.

Dans la premier cas, il est probable que la molécule formée désorbe plus rapidement que l'impureté seule, si la liaison impureté-cuivre est diminuée par la formation d'une liaison impureté-potassium.

Dans le deuxième cas, le potassium reste piégé.

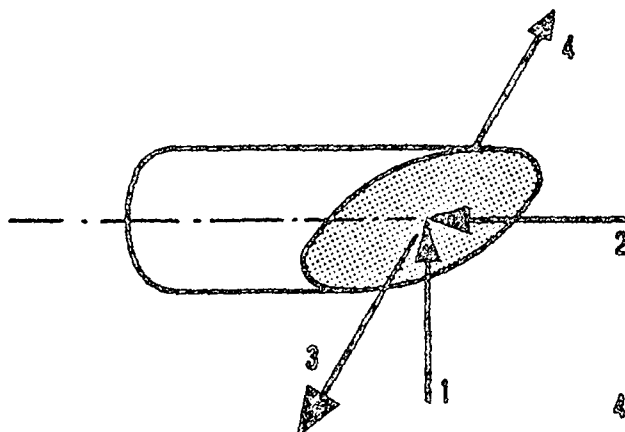
Dans tous les cas, l'atome de potassium ne désorbe plus sous forme ionique, et le flux de désorption ionique est diminué par ces réactions jusqu'à épuisement des impuretés.

Il n'est donc pas possible, par cette interprétation, d'affirmer qu'une surface traitée est plus propre qu'une surface neuve, c'est-à-dire une surface qui n'a été soumise qu'à des recuits et des bombardements ioniques; elle est, par contre, plus reproductible. Par la suite, nous dirons qu'une surface reproductible a une densité de potassium nulle, en considérant les atomes fortement piégés par les défauts comme ne participant plus au bilan d'adsorption-désorption.



Nous n'avons utilisé que de telles surfaces dans les expériences décrites plus loin.

La face de l'échantillon est disposée de la façon suivante:



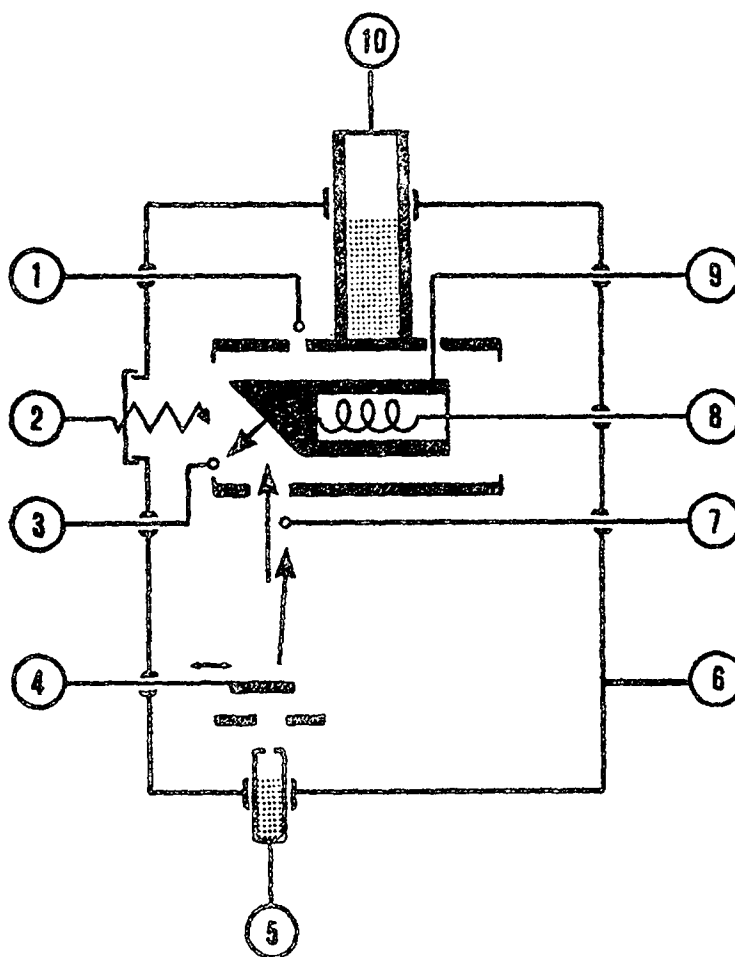
1. la face reçoit le flux incident Q_0 verticalement
2. le bombardement ionique et l'éclairage se font dans l'axe du cylindre
3. les flux désorbés de la zone touchée par le flux incident sont détectés par J_1 , dans la direction orthogonale aux deux autres
4. le flux ionique désorbé d'une zone non touchée par le flux incident est détecté par J_2 .

Les directions 1, 2, 3 forment un trièdre rectangle, chacune faisant un angle égal avec la normale à la surface.

2. Schéma de l'installation

Le dispositif expérimental se compose d'une enceinte à ultra-vide, contenant l'échantillon, une source de potassium, des jauges de flux et leurs éléments de commande.

Le schéma-bloc suivant donne une idée du dispositif qui a servi pour la plupart des mesures.



5

1. jauge J_2 2. décapage ionique
et éclairage3. jauge J_1

4. obturateur

5. source de potassium

6. enceinte

7. jauge J_0

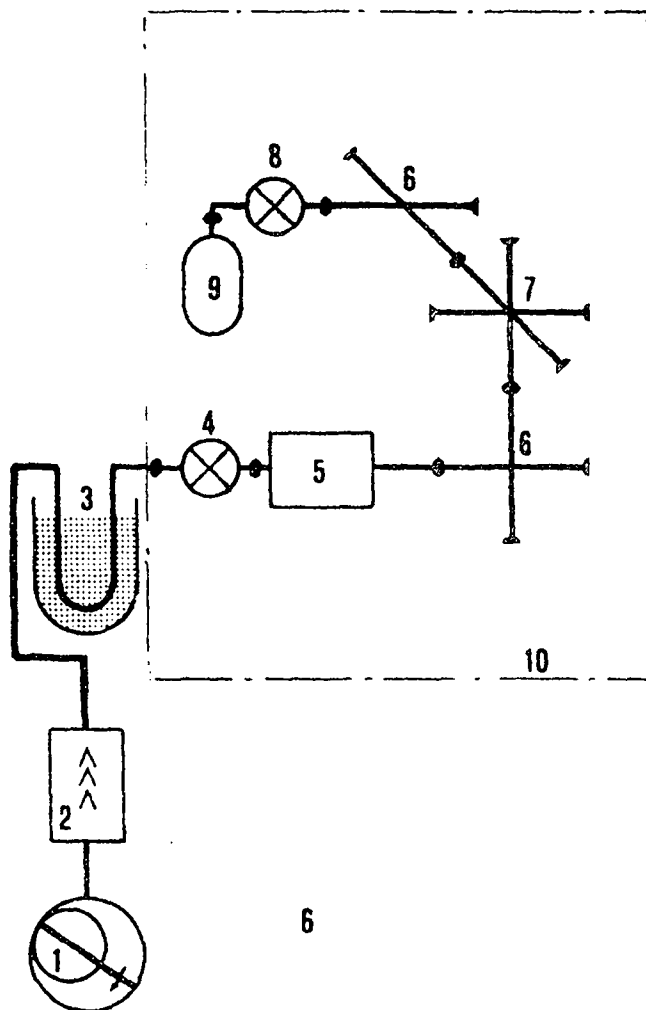
8. chauffage

9. polarisation de l'échantillon

10. écran refroidi

3.L'enceinte à ultra-vide

Elle est constituée d'éléments standard en acier inoxydable de 35 mm de diamètre intérieur. Lors de l'étuvage, le pompage se fait au travers d'un piège à azote liquide, par un groupe conventionnel de pompes à diffusion d'huile pour ultra-vide. Ce cas mis à part, la vanne étuvable est fermée, et le vide maintenu par une pompe ionique Varian (15 l /s), dont le courant fournit une évaluation de la pression. Après un certain temps de fonctionnement, le potassium présent dans la pompe provoque un courant de fuite important qui ne permet plus de donner qu'une borne supérieure à la pression. Cette borne est de 10^{-8} Torr.



- 1.pompe à palettes
- 2.pompe à diffusion
- 3.piège à azote
- 4.vanne étuvable
- 5.pompe ionique
- 6.croix à 4 branches
- 7.croix à 6 branches
- 8.micro-fuite
- 9.krypton pour bombardement ionique
- 10.zone étuvable

1. The first part of the document

2. The second part of the document

3. The third part of the document

4. The fourth part of the document

5. The fifth part of the document

6. The sixth part of the document

7. The seventh part of the document

8. The eighth part of the document

9.

10.

11.

12.

13.

14.

15.

16.

17.

18.

19.

20.

21. The final part of the document

22.

23.

4. Chauffage et mesure du courant de l'échantillon

Nous avons utilisé deux dispositifs de chauffage:

a) Le premier consistait en un tube de céramique fermé qui contenait une hélice de tantale; il présentait l'avantage d'assurer une haute isolation de l'échantillon jusqu'aux environs de 400° .

Ce dispositif permettait de mesurer l'effet photo-électrique en fonction de la température, dans l'espoir de contrôler l'état de surface.

Cependant, après plusieurs heures de recuit à haute température (700°), nous avons observé un facetting de l'échantillon (4, 24, 27, 39), dû à la présence d'oxygène ou de soufre. Dans notre cas, ce devait être de l'oxygène libéré par des réactions chimiques entre le filament et la céramique.

Pour éviter ce phénomène, il s'est révélé nécessaire de changer de montage.

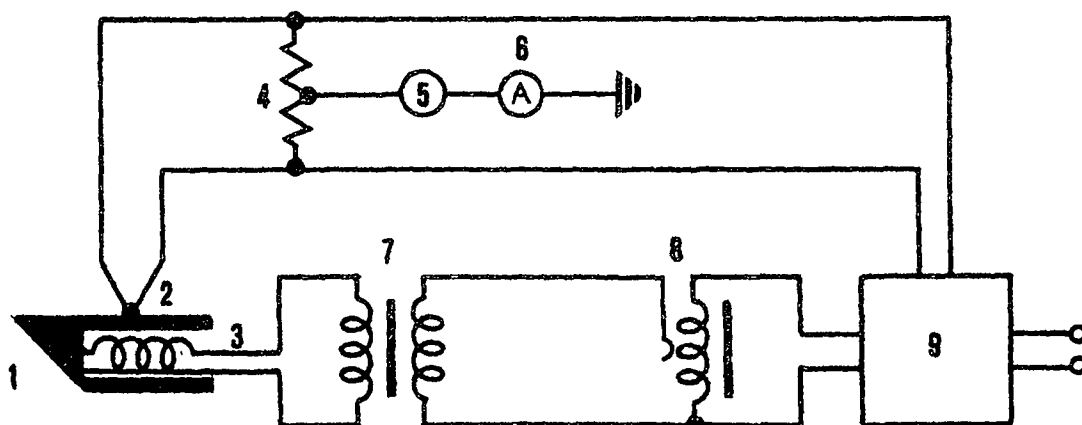
b) Le deuxième dispositif (fig 3 et 7) est entièrement réalisé en tantale et ne présente pas l'inconvénient précédent. En revanche, il ne permet pas de mesurer l'effet photo-électrique en fonction de la température.

La température est mesurée au moyen d'un thermo-couple nickel, nickel-chrome, brasé sous vide sur le côté de l'échantillon. Sa stabilisation ($\pm 1^{\circ}$ pendant quelques heures) est assurée par un régulateur à thyristor Philips (9404 435 80251), qui alimente, par l'intermédiaire d'un auto-transformateur et d'un transformateur, le filament de tantale. L'auto-transformateur permet d'optimiser la régulation pour chaque zone de température. Le transformateur adapte les impédances et isole de la masse le filament de chauffage.

Selon la désorption étudiée, il est nécessaire de polariser l'échantillon et de mesurer son courant, ce qu'autorise la résistance d'isolation du circuit de stabilisation,



de l'ordre de 10^{10} Ohm. Pour une polarisation de 30 V, la mesure du courant est limitée à 10^{-9} A par le courant de fuite.



7

- | | |
|------------------|-----------------------|
| 1.échantillon | 6.mesure du courant |
| 2.thermo-couple | 7.transformateur |
| 3.chauffage | 8.auto-transformateur |
| 4-5.polarisation | 9.régulateur |

5. Jauges

a. Détecteurs à ionisation de contact

Ils sont très utilisés dans la détection des jets (20) et consistent en un filament de métal réfractaire dont le travail de sortie W est supérieur à l'énergie d'ionisation W_I de l'élément que l'on veut détecter.

Si la température du filament est assez grande pour que l'équilibre adsorption-désorption se réalise à très faible densité de surface, le travail de sortie n'est alors pratiquement pas modifié. On peut écrire l'équation de Saha pour le plasma désorbé:

$$a = \frac{\phi_{ion}}{\phi_{at.}} = \frac{g_p}{g_0} \exp\left(\frac{W-W_I}{kT}\right)$$

$g_p/g_0 = \frac{1}{2}$ pour les métaux alcalins en raison des deux états possibles du spin de l'électron de valence.

En régime permanent, le flux incident est $\phi = \phi_{ion} + \phi_{at.}$ d'où le rendement du détecteur:

$$\eta = \frac{\phi_{ion}}{\phi} = \frac{a}{a+1}$$

Par un choix judicieux du métal du filament, on peut améliorer la sélectivité du détecteur, définie par le rapport:

$$s = \frac{\eta_x}{\eta_k}$$

η_x est le rendement pour un jet incident de métal X.

Le tableau mentionne les travaux de sortie et les potentiels d'ionisation intéressants (1) .



filam. \ X		K	Na	Cs	H ₂	Cu	Li
		4,3	5,1	9,9	13,6	7,7	5,4 V
W 4,5	η_R	0,775	0,001	0,994	10^{-39}	10^{-14}	10^{-4}
	S	1	0,0016	1,282	10^{-38}	10^{-14}	$2 \cdot 10^{-4}$
Ir 5,3	η_R	0,999	0,775	0,999	10^{-35}	10^{-11}	0,16
	S	1	0,775	1	10^{-35}	10^{-11}	0,16
Re 5 eV	η_R	0,996	0,159	0,999	10^{-37}	10^{-12}	0,01
	S	1	0,15	1	10^{-37}	10^{-12}	0,009

Après examen du tableau, le choix du tungstène est confirmé par le fait qu'il a une tension de vapeur très faible, qui rend minimum la pollution de l'échantillon. (La pollution due à l'oxyde de tungstène n'est pas à craindre, vu l'atmosphère très réductrice (H₂+ K).

La température du filament dépend de l'importance que l'on accorde à certains facteurs. Expérimentalement, le rapport signal sur bruit passe par un maximum vers 600°, mais, à cette température, de grands flux incidents peuvent polluer la jauge. A plus haute température, la sélectivité diminue et l'interaction avec le reste de l'enceinte augmente. Un compromis est donc nécessaire. Une solution consiste à faire évoluer périodiquement la température du filament, déterminant ainsi une période de mesure suivie d'une période de régénération.

On détermine directement le flux d'ions émis par le filament soit en mesurant le courant de ce filament (fig 8), soit par l'intermédiaire du courant capté par un collecteur d'ions en or, métal qui réagit avec le potassium pour donner un composé stable KAu (fig 10).

Cette dernière solution minimise deux phénomènes parasites:
-le traînage de la jauge, dû au potassium accumulé sur



le collecteur.

-le courant photo-électrique dû à l'éclairage du collecteur par le filament. En effet, le travail de sortie de KAu est supérieur au travail de sortie d'un métal recouvert par du potassium.

L'étalonnage d'un tel détecteur en fait une jauge de flux. A partir d'un modèle de désorption, connaissant la géométrie du système et le rendement η , il est possible de calculer le facteur de jauge b , qui lie le flux Q au courant mesuré I :

$$Q = b.I$$

b. Jauge J_0 du flux incident

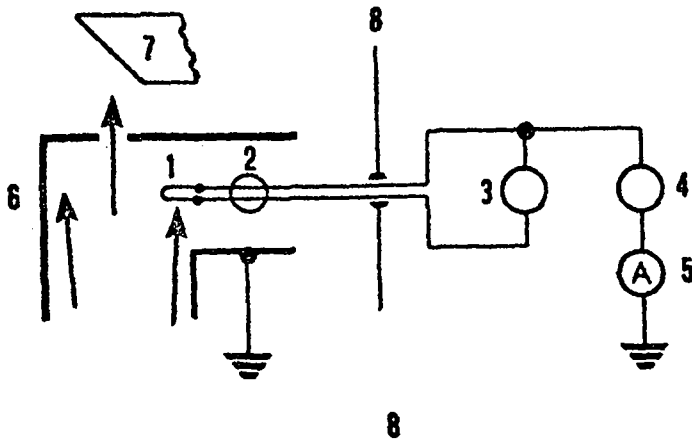
La mesure du flux incident Q_0 est simplement réalisée à l'aide d'un ruban de tungstène de $0,01 \times 1 \times 10$ mm, chauffé par effet Joule, et porté à un potentiel de 22 V positif par rapport à l'enceinte.

La température élevée (1300° K) de ce filament provoque une rapide désorption, sous forme d'ions, des atomes incidents, d'où un courant proportionnel au flux de ces atomes.

La linéarité est de l'ordre de quelques % dans la gamme de mesures allant de 10^{-10} à 10^{-6} A. Les courants de fuite et l'effet photo-électrique de l'enceinte limitent la sensibilité.

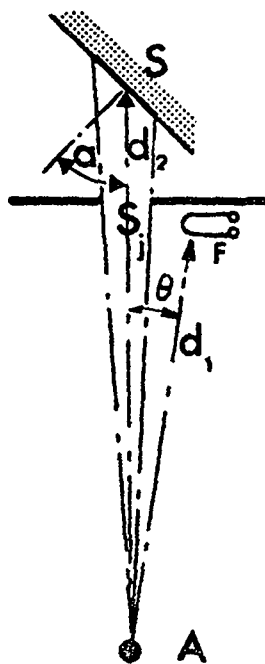
Le filament de cette jauge n'est pas en vue directe de la surface active de l'échantillon; dans les conditions normales d'expérience, il n'y a donc pas d'interaction jauge-échantillon.

Faint, illegible text, possibly bleed-through from the reverse side of the page. The text is too light to transcribe accurately.



- | | |
|---------------------------|---------------------------------------|
| 1. filament | 5. mesure du courant |
| 2. dispositif de centrage | 6. écran à basse température |
| 3. chauffage | 7. échantillon |
| 4. polarisation + 22 V | 8. traversée à vide à haute isolation |

Schéma de la jauge J_0



- | |
|---|
| A. source de potassium |
| d_1 . distance de la source à la jauge |
| d_2 . distance de la source à l'échantillon |
| S_j . section du dernier diaphragme du jet |
| F. surface active du filament |



Soit Q_j le flux mesuré par J_0 , et Q_0 le flux reçu par la surface de l'échantillon. Ces deux flux sont liés par

$$Q_0 = \left(\frac{d_1}{d_2}\right)^2 \cos(\alpha) \cdot Q_j \quad *$$

D'autre part, le courant de la jauge vaut:

$$I_0 = \eta \cdot e \cdot F \cdot Q_j$$

$$\text{d'où } b_0 = \frac{\cos(\alpha) \cdot \left(\frac{d_1}{d_2}\right)^2}{\eta \cdot e \cdot F}$$

* Avec l'approximation $\cos \theta = 1$

c. Jauge J_1 des flux désorbés

La zone de l'échantillon frappée par le jet incident émet des ions et des atomes neutres; il est nécessaire de mesurer séparément les deux flux désorbés $Q_{\text{lat.}}$ et Q_{1ion} .

La jauge se compose d'un collecteur, formé d'un fil d'or de 1 mm de diamètre et d'un ruban de tungstène identique à celui de la jauge J_0 . Ces deux électrodes sont portées respectivement à -22 et +22 V par rapport à la masse. Lorsque le filament est froid, les atomes de potassium s'y adsorbent, alors que les ions sont déviés et partiellement récoltés par le fil d'or. Le courant du collecteur est proportionnel au flux d'ions:

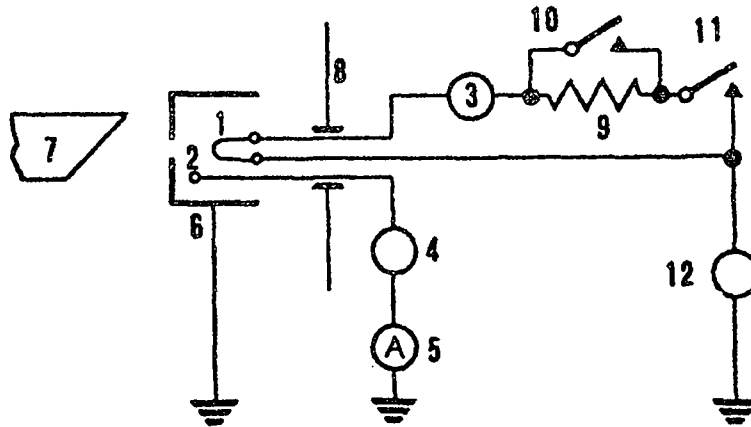
$$I_1 = \frac{Q_{\text{1ion}}}{b_{\text{1ion}}}$$

Par contre, quand le filament est chaud, il ionise et repousse les atomes incidents, qui sont alors captés par le collecteur. Cette fois, le courant du collecteur vaut:

$$I_1 = \frac{Q_{\text{1ion}}}{b_{\text{1ion}}} + \frac{Q_{\text{1at.}}}{b_{\text{1at.}}}$$

En faisant varier périodiquement le courant de chauffage du filament, on peut, à partir d'un enregistrement, déterminer

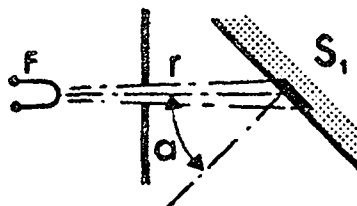
à la fois Q_{1ion} et Q_{1at} . Afin d'assurer une bonne linéarité, nous avons incorporé au cycle de mesure une période de dégazage.



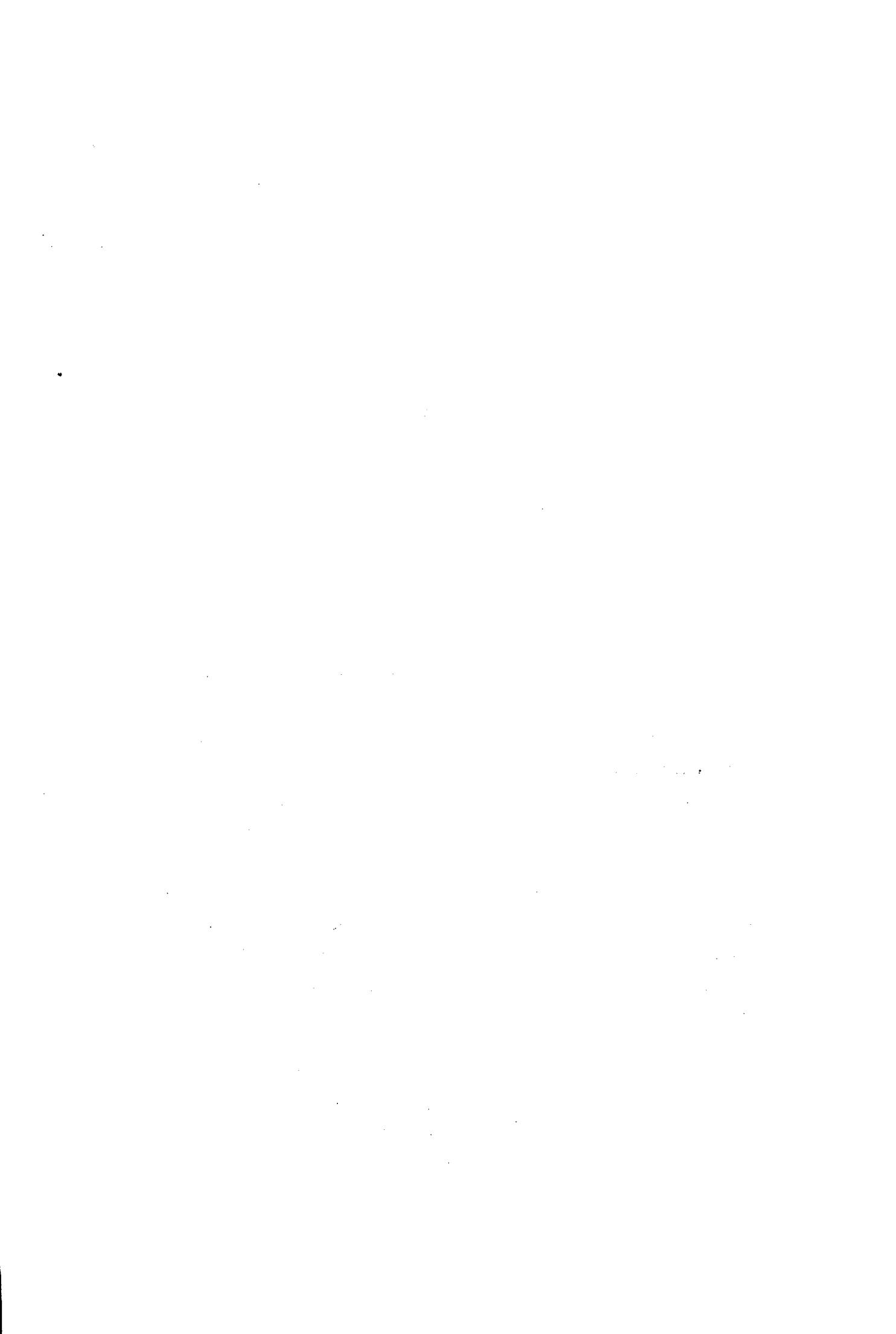
10

- | | |
|------------------------------|--|
| 1. filament | 7. échantillon |
| 2. collecteur | 8. traversée à vide à haute isolation |
| 3. chauffage | 9.10.11. commutateur de chauffage à commande automatique |
| 4. polarisation -22 V | 12. polarisation +22 V |
| 5. électromètre | |
| 6. écran à basse température | |

Soit S_1 la surface de l'échantillon vue par la jauge J_1 ; on admet que la sensibilité de la jauge est la même pour toute cette surface, que le flux désorbé par S_1 est homogène, et possède une répartition angulaire normale de Knudsen.



11



Courant :
$$I_1 = \gamma \cdot e \cdot F \frac{S_1 \cdot Q_1 \cdot \cos a}{\pi r^2}$$

d'où
$$b_1 = \frac{\pi r^2}{\gamma \cdot e \cdot S_1 \cdot F \cdot \cos a}$$

d. Jauge auxiliaire J₂

Cette jauge J₂ ne mesure que le flux d'ions désorbés par une zone de l'échantillon non touchée par le jet incident. Elle est simplement formée par un fil d'or polarisé négativement, et ne détecte que les ions:

$$Q_2 = b_2 \cdot I_2$$

e. Etalonnage

Trois conditions doivent être respectées:

- régime stationnaire
- désorption purement ionique, ou purement atomique
- flux homogène dans la zone mesurée

Ces trois conditions sont satisfaites lorsque l'état adsorbé est un gaz à deux dimensions (cf III,3) pour lequel la désorption est purement ionique, et homogène sur toute la surface de l'échantillon.

La mesure du courant total I_e de l'échantillon permet l'étalonnage des jauges, les courants parasites dûs aux électrons secondaires, photo-électrons, etc, étant négligeables. On peut écrire:

$$I_e = Q_j \cdot S_j \cdot e$$

d'où
$$b_o = \frac{Q_o}{I_o} = \frac{\left(\frac{d_i}{d_t}\right)^2 \cos(a)}{S_j \cdot e} \cdot \frac{I_e}{I_o}$$
 par l'expression de Q_o établie sous b.



Dans ces mêmes conditions, il est possible de déterminer b_{1ion} et b_2 , connaissant la surface totale de désorption S_d :

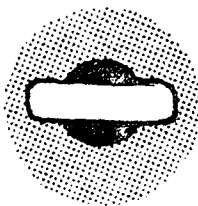
$$Q_{1ion} = Q_2 = \frac{I_e}{e \cdot S_d} \quad \text{d'où} \quad b_{1ion} = \frac{Q_1}{I_1} = \frac{1}{e \cdot S_d} \frac{I_e}{I_1}$$

$$b_2 = \frac{1}{e \cdot S_d} \frac{I_e}{I_2}$$

Pour déterminer b_{lat} , il faut que la désorption soit entièrement atomique, ce qui est bien le cas lorsque la densité superficielle est élevée. La condition d'homogénéité est moins sûrement réalisée; en effet, pour gagner en sensibilité, la jauge voit une grande portion de la surface de l'échantillon, et une partie de cette surface n'est pas touchée par le flux incident. Cela n'aurait pas d'importance si cette zone n'émettait jamais d'atomes; cependant, par diffusion, elle se recouvre d'atomes qui désorbent, ce qui entraîne une imprécision de l'ordre de 20 % dans la détermination de b_{lat} par la formule:

$$b_{lat} = b_0 \cdot \frac{I_0}{I_1}$$

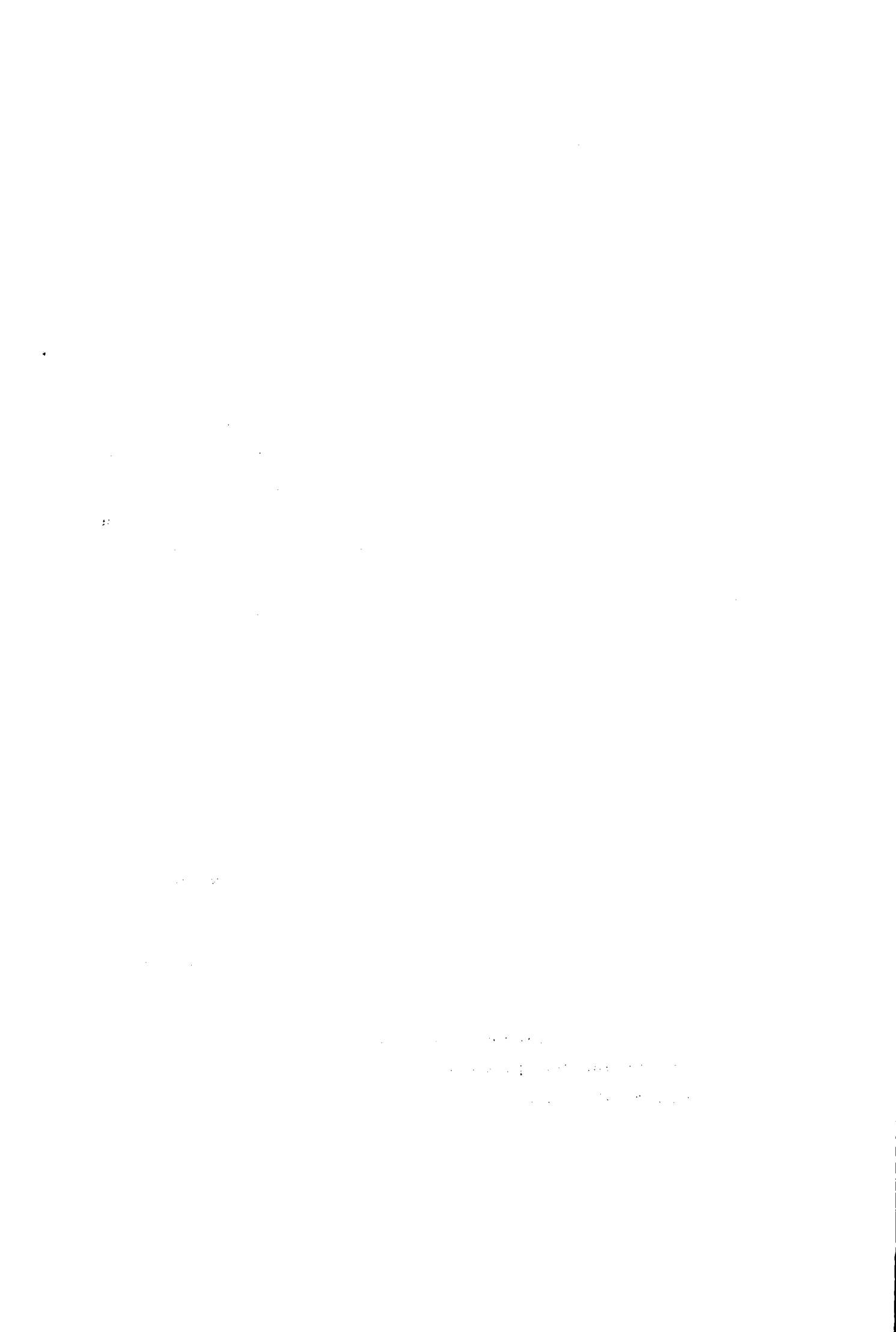
Représentation schématique des zones sur l'échantillon:



- zone touchée par le flux incident
- zone vue par J_1
- surface orientée de l'échantillon

12

Connaissant les paramètres géométriques qui apparaissent dans l'expression des facteurs de jauge, nous avons trouvé les valeurs ci-dessous:



	b_0	b_1	b_1	b_2
Valeur estimée théoriquement. $10^{20} \text{ at. A}^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$	0,2-0,8	30-400	$b_{\text{ion}} \leq b_1$	$b_1 \approx b_2$
valeur déterminée par mesure des courants. $10^{20} \text{ at. A}^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$	0,4	200	310	280
Valeur adoptée $10^{20} \text{ at. A}^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$	0,4	200	200	200
Sensibilité $\text{at. cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$	$5 \cdot 10^9$	10^8	10^8	10^8

La surface active du filament de chaque jauge, ainsi que la zone de l'échantillon vue par le filament de J_1 , sont mal définies, d'où les limites indiquées pour les valeurs théoriques. La précision des valeurs expérimentales peut être estimée à 20 % environ.

Remarque: la construction des jauges permet de supposer que la sensibilité ionique doit être au moins égale à la sensibilité atomique. L'imprécision de l'estimation de la surface de désorption et de la distribution angulaire de désorption explique le léger écart entre les valeurs mesurées et les valeurs prédites.



6. Enregistrements

J_1 et J_2 sont connectées à un électromètre linéaire Cary, ou à un électromètre logarithmique Keithley (10^{-13} à 10^{-7} A).

J_0 est reliée à un micro-micro-ampèremètre linéaire Keithley.

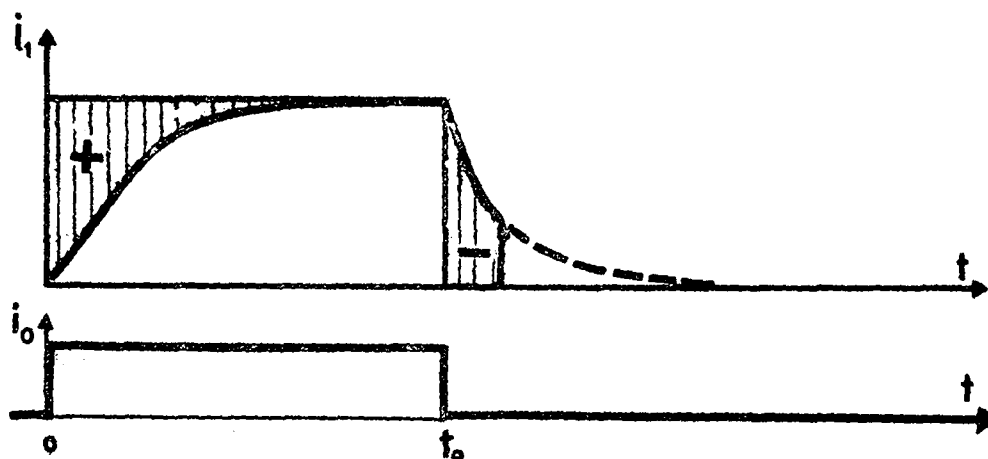
Ces divers appareils sont utilisés comme amplificateurs; les signaux sont enregistrés au moyen de galvanomètres et de suiveurs de spots; on obtient ainsi des enregistrements de grande amplitude (200 mm) et de grande précision (0,2 mm).

Le bilan sur la surface de l'échantillon s'écrit:

$$\frac{dn}{dt} = - p(n,T) \cdot n + Q_0 \quad (\text{III},2)$$

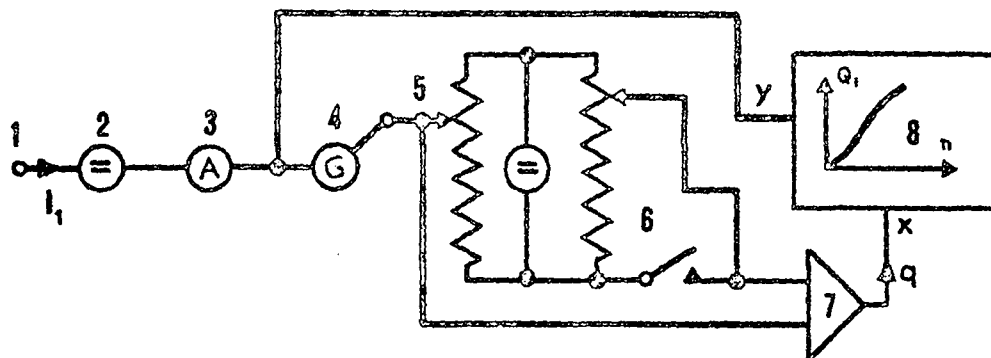
où n est la densité numérique de surface et p la probabilité de désorption, le terme $p(n).n = Q_1$ étant mesuré par J_1 .

On obtient, en fonction du temps, l'enregistrement suivant:





Le montage intégrateur suivant permet d'enregistrer directement Q_1 en fonction de n .



14

- | | |
|----------------------|----------------------------------|
| 1. jauge J_1 | 5. suiveur de spots |
| 2. polarisation | 6. potentiomètre et interrupteur |
| 3. électromètre Cary | 7. intégrateur |
| 4. galvanomètre | 8. enregistreur XY |

L'interrupteur est ouvert de 0 à t_0 (intégration +), fermé au-delà (intégration -).

Le potentiomètre est ajusté en sorte que la tension x mesure la somme des surfaces hachurées prises avec leur signe (fig 13):

$$q = \int_0^t I_1 d\tau \sim n$$

Lors de thermo-désorptions pulsées, on enregistre Q_1 simultanément en fonction de T et de t . On peut ainsi trouver par intégration numérique:

$$n [t(T)] \quad , \quad \text{d'où} \quad p(T)$$

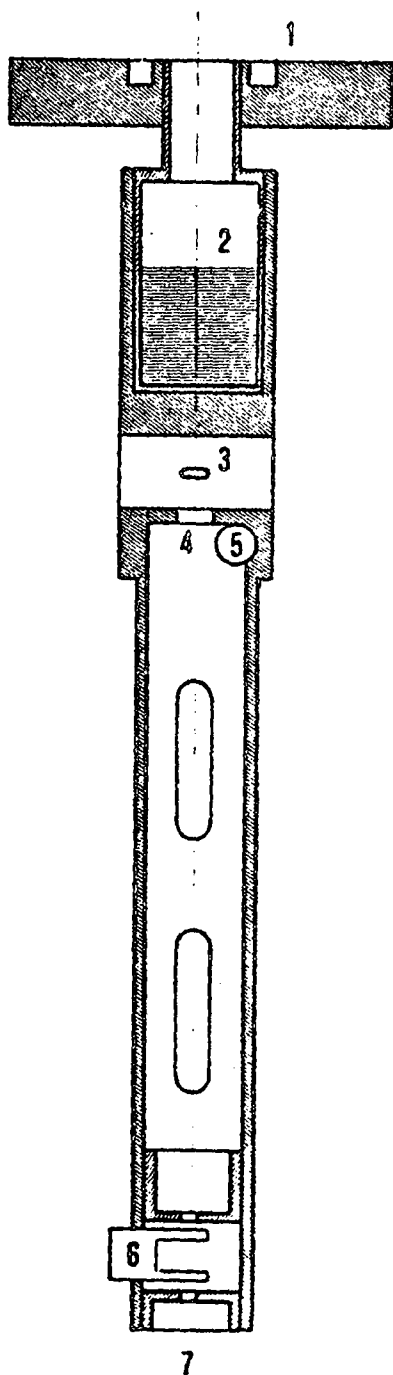
7. Ecran à basse température

Les différents jets, incident et de désorption, sont définis géométriquement au moyen d'un écran de cuivre, refroidi à l'azote liquide, et dont la figure 15 donne une représentation schématique.

Cet écran sert aussi à minimiser les interactions parasites jauge-échantillon. De plus, par sa basse température, il

maintient une pression de potassium inférieure à 10^{-14} Torr au voisinage de l'échantillon; ainsi, dans les bilans d'adsorption-désorption, seuls les jets interviennent.

Le jet incident peut être interrompu par un obturateur mécanique dont le temps de réponse est inférieur à 0,2 s.



1. flasque
 2. réservoir d'azote liquide
 3. diaphragme jauge J_1
 4. diaphragme de sortie du jet incident
 5. emplacement de la jauge J_0
 6. obturateur
 7. diaphragme d'entrée du jet incident
- L'échantillon se loge dans la cavité 3.



8. Source de potassium sous ultra-vide

Deux types de sources ont été utilisés; leurs propriétés sont complémentaires.

a) Source à grand débit et pureté élevée (fig 16)

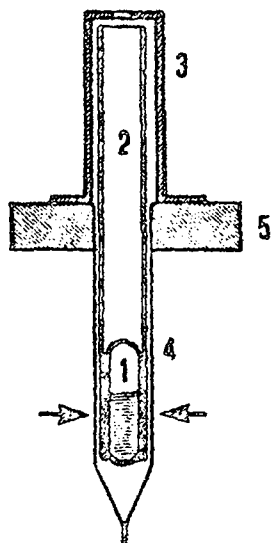
Elle se compose d'une ampoule de verre pyrex, remplie par distillation sous vide conventionnel (10^{-5} à 10^{-6} Torr). Cette ampoule est brisée, après étuvage, par déformation du micro-tube.

Le tube de cuivre réalise une enceinte isotherme, assurant une pression de vapeur bien définie si la température est stabilisée. On peut faire varier le flux, au niveau de l'échantillon (distant de 20 cm), entre 10^9 et 10^{14} atomes par cm^2 et par seconde, en ajustant la température.

Le flux obtenu a une dérive de quelques % par heure.

Un obturateur mécanique, et un ensemble d'écrans et de diaphragmes, permettent d'obtenir un flux en créneaux.

Tous les résultats mentionnés dans ce travail proviennent de mesures faites avec des sources de ce type.



1. ampoule de verre pyrex
2. tube de cuivre
3. tube interne en acier inox
4. micro-tube en inox
5. flasque



b) Source de petite capacité et de petite dimension, à faible temps de réaction

L'or et le potassium forment plusieurs composés, plus ou moins stables en fonction de la température (21). Cette propriété permet de réaliser des petites sources de potassium, en soumettant un fil d'or, de 0,1 mm de diamètre, à un cycle thermique, en présence de vapeur de potassium.

On obtient ainsi une source qui permet de réaliser des pointes de flux de quelque 10^{-3} s par décharge d'une capacité.

On peut aussi remplir un petit creuset en acier inoxydable avec du KAu, obtenu en faisant réagir sous vide de la tournure d'or et des vapeurs de potassium.

Le passage et le stockage à l'air rendent ces sources moins pures que celles du type a). En particulier, elles dégagent beaucoup d'hydrogène.

Par contre, elles sont étuvables à 150° et d'une utilisation très simple. Nous les avons employées pour les expériences préliminaires.

9. Pollution

Les gaz résiduels s'adsorbent sur la surface de l'échantillon; cette pollution ne pouvant être évaluée par d'autres moyens, nous avons fait les hypothèses suivantes:

-la pollution de l'échantillon est la même que celle des filaments froids des jauges

-les parois de l'enceinte sont saturées et n'adsorbent pas d'atomes lors d'une petite surpression

-il est possible de mesurer $Q = \int \Delta I . dt$, où ΔI est la variation du courant de la pompe produite par le dégazage des filaments.



On peut exprimer la pollution en atomes par cm^2 par le rapport:

$$\frac{Q \cdot r}{S}$$

avec:

-rendement de la pompe : $r = 1,5 \cdot 10^{18}$ at/s/A

-surface des filaments : $s = 0,2 \text{ cm}^2$

Les mesures de Q ont été faites au galvanomètre balistique. Avec des temps d'adsorption sur les filaments croissant de quelques minutes à 14 heures, on constate que la pollution croît linéairement avec le temps, et qu'elle vaut $2 \cdot 10^9$ at/ cm^2 /s.

L'écran n'étant pas refroidi lors de ces mesures, le résultat obtenu est une borne supérieure.



III . MODELES ET INTERPRETATION DES RESULTATS

1.Considérations générales

La variation des principaux paramètres de nos expériences, densité numérique de surface et température, a entraîné une multiplicité de phénomènes telle qu'il n'a pas été possible de les interpréter par un modèle unique. Toutefois, chacun des phénomènes observés est prépondérant dans un domaine de densité et de température qui lui est propre, et peut être attribué à une évolution de la surface qui se rattache à un phénomène simple utilisé comme modèle.

Nous avons été amené à considérer les modèles suivants:

- désorption idéale
- diffusion de surface
- variation de l'énergie d'activation avec la densité
- présence de plus d'une phase adsorbée
- apparition d'un état initial métastable d'adsorption
- transition de phase

L'ordre de présentation des expériences correspond à un degré de validité décroissant du modèle initial.

Remarque sur la terminologie:

un atome de potassium est dit adsorbé, ou dans un état adsorbé, s'il se trouve sur la surface. Un ensemble d'atomes dans un même état, relativement à la désorption, constitue une population. Le terme de phase est pris ici dans son sens général: invariance de translation et existence d'un domaine de définition (densité, température, flux incident).

2. Modèle idéal de désorption : processus activé du 1^{er} ordre.

Soit une surface plane, infinie, placée dans le vide, munie d'une densité n d'atomes adsorbés. Soit p la probabilité de désorption d'un atome adsorbé et Q_0 le flux d'atomes incidents sur la surface.

Le bilan des adsorbés s'écrit:

$$1) \frac{dn}{dt} = -p \cdot n + Q_0 \quad (\text{taux de collage égal à } 1)$$

Si l'on admet que la désorption est un phénomène activé, on pose:

$$2) p = p_0 \exp\left(\frac{-E}{kT}\right)$$

où k est la constante de Boltzmann, T la température absolue, p_0 et E les paramètres du modèle caractérisant le système étudié.

Ces deux paramètres ont respectivement la dimension d'une fréquence et d'une énergie, et l'on admet qu'ils sont indépendants de n . Leur interprétation dépend du modèle choisi.

Ainsi, Frenkel associe à p_0 une fréquence effective de vibration du système et à E la hauteur d'une barrière de potentiel que l'atome devra franchir pour désorber.

Eyring (40) donne une expression de p_0 qui vaut, avec l'approximation limite classique:

$$p_0 = \bar{k} \frac{F_s^\ddagger}{F_{\text{init}}} \frac{kT}{h}$$

\bar{k} = valeur moyenne du coefficient de transmission

F_s^\ddagger = fonction de partition de l'état activé

F_{init} = fonction de partition de l'état initial (adsorbé)

h = constante de Planck

D'autres auteurs ont proposé des modèles légèrement différents (2,41). Nous ne les décrivons pas ici, étant donné qu'ils ne permettent pas, dans le cas présent, une meilleure compréhension des phénomènes microscopiques.

A température constante, les solutions de 1) sont des exponentielles du temps; selon les conditions initiales:

$$a) \quad Q_0 = \begin{cases} 0 & \text{si } t < 0 \\ Q'_0 & \text{si } t \leq 0 \end{cases} \quad \text{et } n_0 = 0$$

$$n = n_\infty (1 - \exp(-pt)) \quad \text{avec } n_\infty = \frac{Q'_0}{p}$$

$$b) \quad Q_0 = 0 \quad \text{et } n_0 = n_\infty$$

$$n = n_\infty \exp(-pt)$$

L'accord entre le modèle et l'expérience est vérifié si l'on obtient, dans la condition b, une droite en reportant le logarithme du flux désorbé en fonction de t .

Certaines hypothèses sur le mécanisme de désorption amènent une modification de 1). Par exemple, si une interaction entre adsorbés voisins est nécessaire pour permettre la désorption, on peut écrire, dans le cas b:

$$\frac{dn}{dt} = -p \cdot n^\zeta$$

où ζ est l'ordre de la réaction.

Dans ces conditions, on doit obtenir une droite en reportant $n^{(1-\zeta)}$ en fonction de t .

$\zeta = 0$ peut être associé au cas de la sublimation, en posant:

$$3) \quad \frac{dn}{dt} = -p \cdot N_0$$

où N_0 est le nombre d'atomes susceptibles de désorber, $N_0 = \text{constante}$.

étant choisi, on reporte le logarithme de $\frac{p}{p_0}$ en fonction de $1/T$, le modèle est applicable si on obtient une droite.

Résultats expérimentaux

Le modèle ci-dessus permet d'expliquer les résultats expérimentaux dans les domaines suivants:

- plus de trois monocouches; température ambiante: sublimation
- moins de 10^{-3} monocouche; température voisine de 600° C:
gaz de surface
- deuxième monocouche incomplète; température ambiante.

En effet, dans ces conditions, soit la diffusion est négligeable et la densité homogène sur la portion de surface étudiée; soit la diffusion est très grande, assurant une densité homogène sur tout l'échantillon.

Les deux derniers cas (moins de 10^{-3} monocouche et deuxième monocouche), nécessitant des retouches du modèle initial, seront traités plus loin (III, 3 et 5).

Sublimation

Nous avons constaté que le flux désorbé est formé d'atomes et ne dépend que de la température.

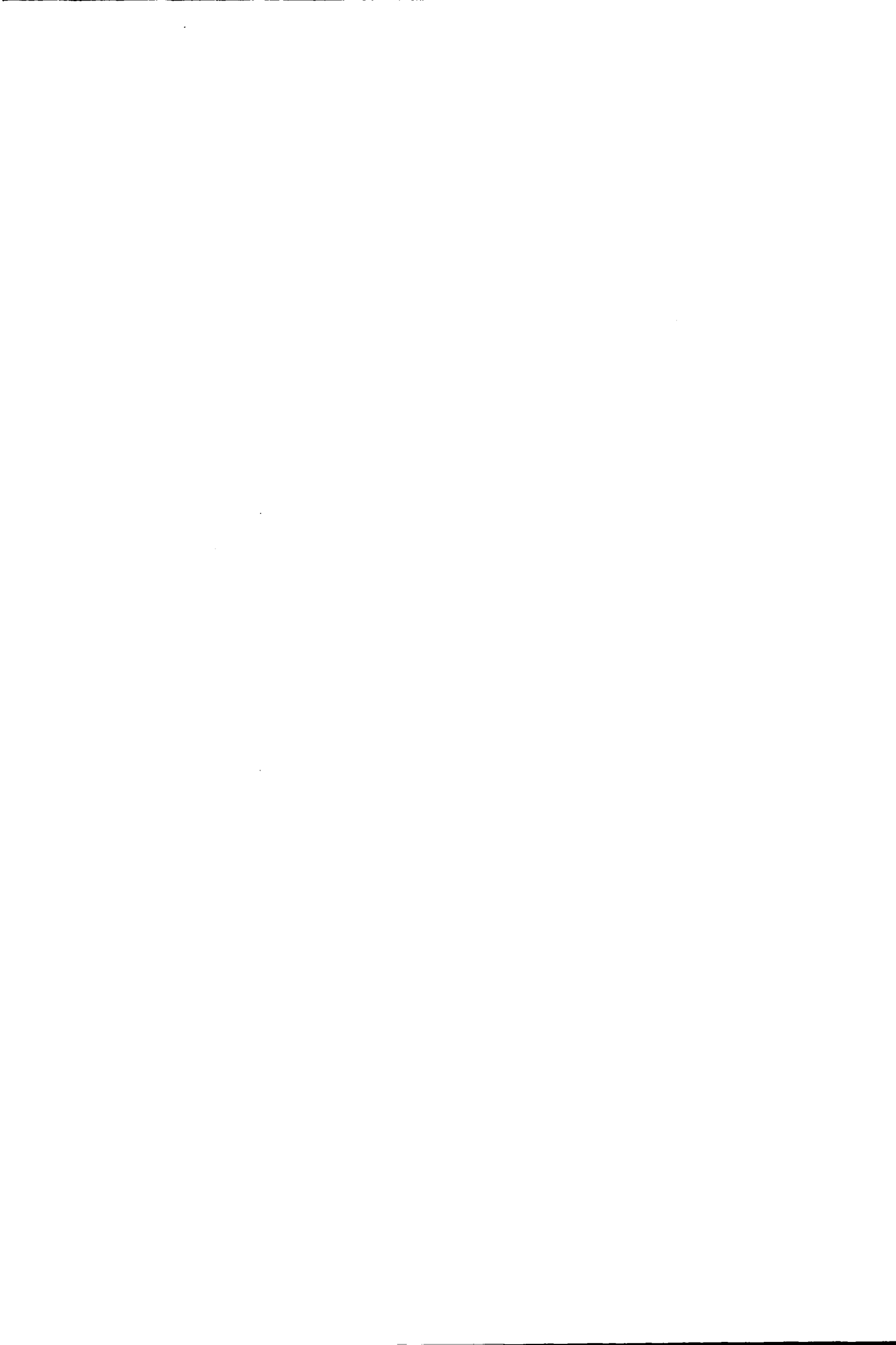
On en déduit que les sites d'adsorption sont pratiquement identiques, que les atomes susceptibles de désorber sont en nombre constant, et que la probabilité de désorption ne dépend que de la température.

Nous déterminons l'énergie d'activation d'une thermo-désorption pulsée selon le diagramme (fig 17).

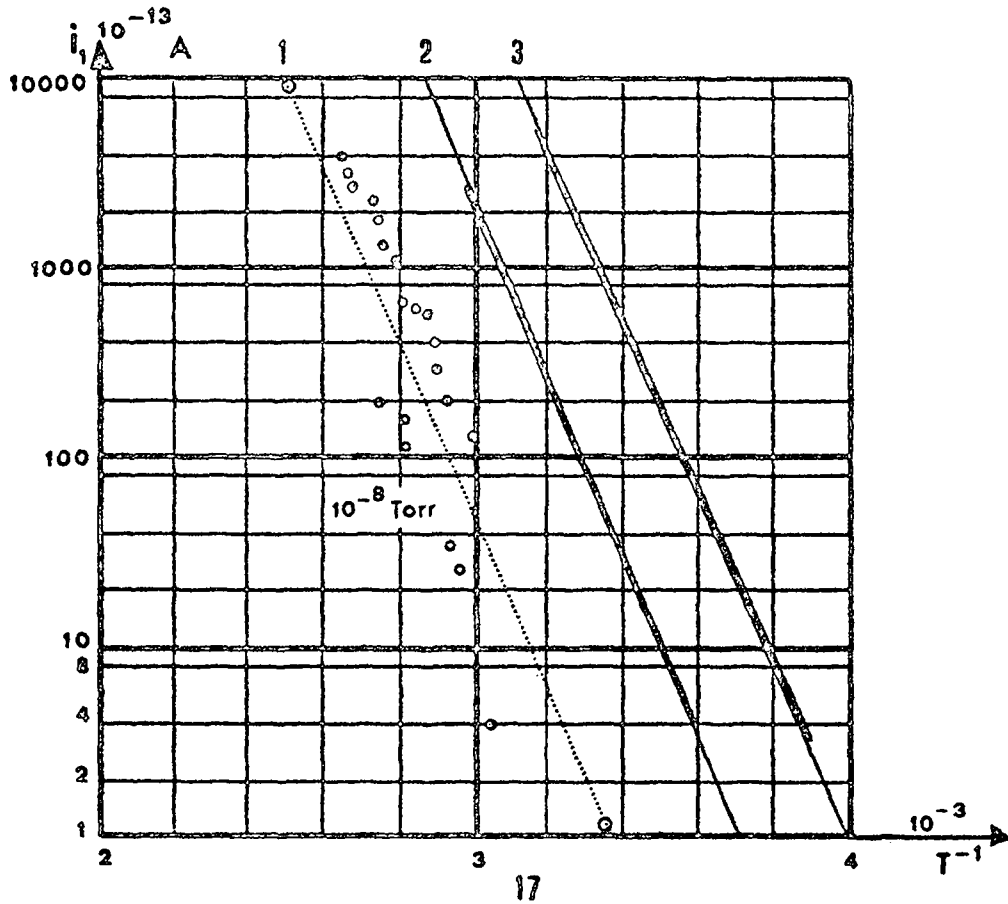
$$E = 0,96 \pm 0,01 \text{ eV}$$

En prenant pour N_0 la densité d'une monocouche, on calcule p_0 d'après les équations 2) et 3):

$$p_0 = 3 \pm 2.10^{13} \text{ Hz}$$



Flux désorbés en fonction de la température.



1. pression de vapeur du potassium selon trois auteurs:

$$E = 0,94$$

2. 1ère monocouche : $E = 1$

3. densité supérieure à trois monocouches : $E = 0,96$

Il est intéressant de comparer ces mesures à celles faites sur le potassium massif (26) .

	Potassium massif	3ème monocouche sur Cu
Flux désorbé à 330° K	$37 \cdot 10^{13}$ at/cm ² /s	$6 \cdot 10^{13}$ at/cm ² /s
Energie d'activation	0,83 - 0,94 eV	0,96 eV

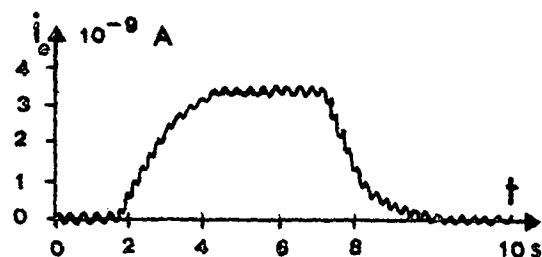
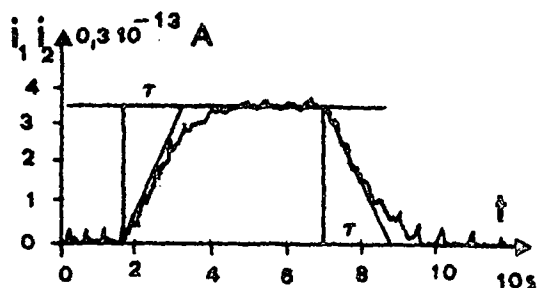


On voit par là qu'il y a peu de différences entre les atomes de la troisième couche et les suivants. A partir de la troisième couche, la désorption est très bien représentée par le modèle de Eyring ou de Frenkel, en prenant pour fréquence effective une fréquence moyenne des phonons du cuivre (3) .

3. Gaz de surface (*)

Par l'envoi d'un flux en crêneaux sur l'échantillon, nous avons observé la variation simultanée des flux ioniques désorbés et de courant de l'échantillon. Ces grandeurs se sont présentées comme des fonctions exponentielles du temps, de même constante τ (sauf le flux atomique qui n'est pas détectable).

L'équation 1) donne $\tau = 1/p$ (fig 18).



18

$$I_0 = 0,8 \cdot 10^{-9} \text{ A}$$

$$T = 465^\circ \text{ C}$$

Ces courants en régime stationnaire sont proportionnels à Q_0 (fig 19).

(*)

Note parue au CR Acad.Sc.Paris t.272, p.622-624 (15.2.1971)

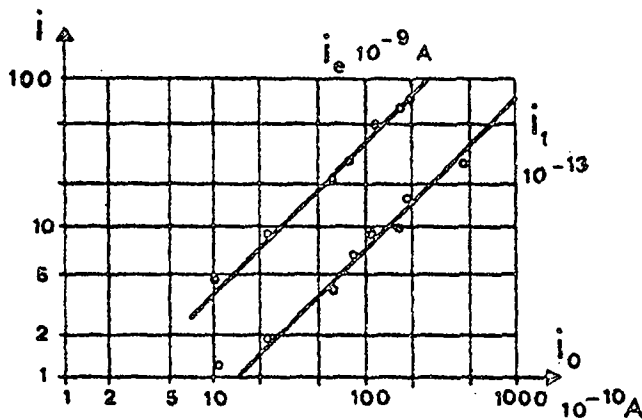
Par abaissement de la température, ζ augmente (fig 21), et les signaux restent semblables entre eux, tant que T reste supérieur à une température T_c , laquelle dépend du flux incident.

La simultanéité des réponses s'explique par une grande mobilité des adsorbés, qui recouvre de façon homogène la surface de l'échantillon, par diffusion.

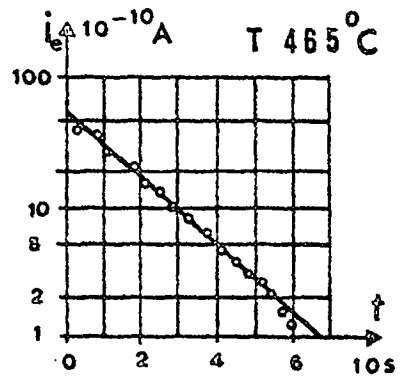
Le calcul de la surface de désorption S_d par:

$$I_i \cdot b_{\text{ion}} \cdot S_d = \frac{I_e}{e}$$

fournit une aire un peu supérieure* à la surface S_t de l'échantillon, ce qui confirme l'hypothèse précédente. L'homogénéité de la densité permet de parler de phase adsorbée.



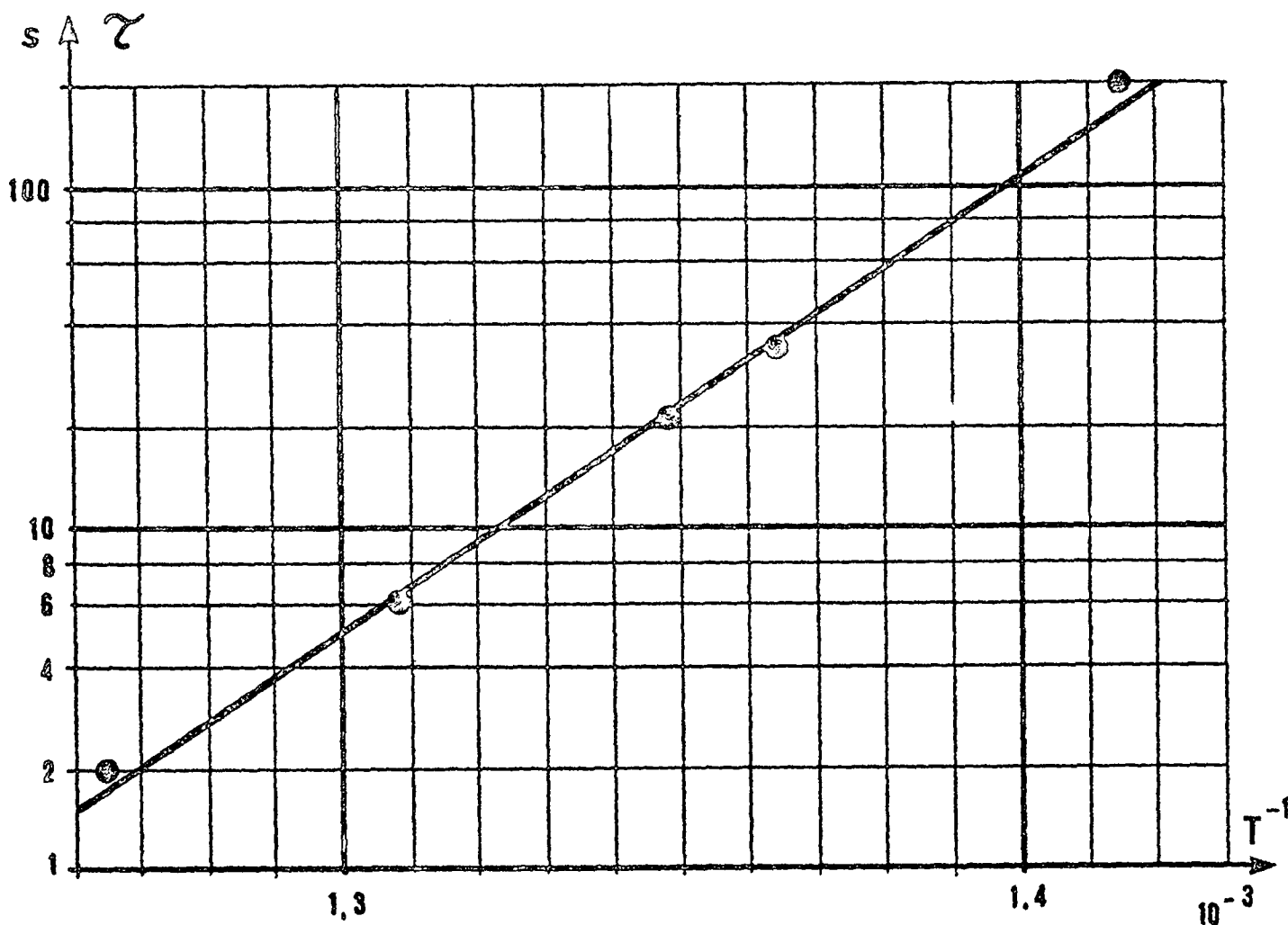
19



20

La faible densité de cette phase (inférieure à 10^{-3} monocouche sur S_t) justifie l'appellation gaz de surface. La cinétique de désorption de cet état est du premier ordre, ce que l'on vérifie sur la figure 20.

* L'écart est compatible avec la précision des mesures.



21

Le diagramme 21 est conforme à l'équation 2), avec:

$$E = 2,6 \text{ eV}$$

$$10^{15} \leq p_0 \leq 4 \cdot 10^{16} \text{ Hz}$$

Le facteur pré-exponentiel ne peut s'interpréter ici selon le modèle de Eyring sans faire intervenir un comportement particulier du facteur de transmission en relation avec la température (28). Le rapport des fonctions de partition supérieur à 1 ne peut pas être facilement interprété vu la grande mobilité de l'état adsorbé.

La fréquence observée peut être rapprochée de la fréquence plasma du cuivre : $2,6 \cdot 10^{15}$ Hz (25), et de la fréquence propre de transition avec laquelle l'électron de valence d'un atome alcalin passe dans la bande de conduction du métal sous-jacent (33); ceci suggère l'existence d'une fonction d'onde antiliante qui serait à la base du processus de désorption.

4. Modèle de liaison

Pour expliquer la nature ionique ou atomique de la désorption selon le taux de couverture, nous avons été amené à considérer un modèle de liaison.

A faible densité d'adsorbés (inférieure à $3 \cdot 10^{11}$), le travail de sortie W_0 d'un électron du cuivre est supérieur à l'énergie d'ionisation W_I du potassium; par conséquent, le potassium se désorbera essentiellement sous forme d'ions, conformément à l'équation de Saha (II, 5.a):

$$\frac{Q_+}{Q_0} = \frac{1}{2} \exp\left(\frac{W-W_I}{kT}\right)$$

Comme l'ont montré plusieurs auteurs, en particulier Gadzuk (13, 33), on peut alors se représenter l'atome adsorbé comme partiellement ionisé avec un électron localisé dans son voisinage, sous la surface. Si on prend comme modèle un ion en surface et sa charge image, on voit que de tels adsorbés se repoussent; de plus, les dipôles ainsi formés créent un potentiel de double couche V , qui modifie le travail de sortie:

$$W = W_0 - eV = W_0 - \frac{n \cdot d \cdot e^2}{\epsilon_0}$$

On en déduit (avec II, 5.a) qu'à partir d'une certaine densité, le potassium commencera à désorber sous forme



atomique. En outre, le flux atomique vaudra deux fois le flux ionique pour une densité n_a , telle que $W = W_I$:

$$n_a = \begin{cases} 3,5 \cdot 10^{12} & \text{pour } W_0 = 4,47 \text{ eV (table) (1)} \\ 6 \cdot 10^{12} & \text{pour } W_0 = 4,58 \text{ eV}^* \end{cases}$$

avec le diamètre ionique $d = 2,66 \cdot 10^{10} \text{ m}$, et $W_I = 4,3 \text{ eV}$

* Valeur calculée par (II,5.a), à partir de mesures dans lesquelles le rapport des flux n'excédait pas 10^{-2} .

Qualitativement, les prévisions de ce modèle sont bien vérifiées: à faible densité ($n = 10^{11}$), la désorption se fait essentiellement sous forme ionique; à forte densité ($n = 10^{14}$), la désorption se fait sous forme atomique.

Nous avons déterminé expérimentalement n_a , en faisant les hypothèses suivantes:

- seule la surface touchée par le flux incident désorbe sous forme atomique
- le reste de la surface émet sous forme ionique.

Le bilan s'écrit:

$$\frac{dn}{dt} = Q_0 - P_{at} \cdot n - \frac{I_e}{e}$$

$\frac{I_e}{e}$ étant la perte par diffusion et émission sous forme ionique.

n_a vaut alors $1,4 \cdot 10^{14}$; le modèle prévoyait $6 \cdot 10^{12}$.

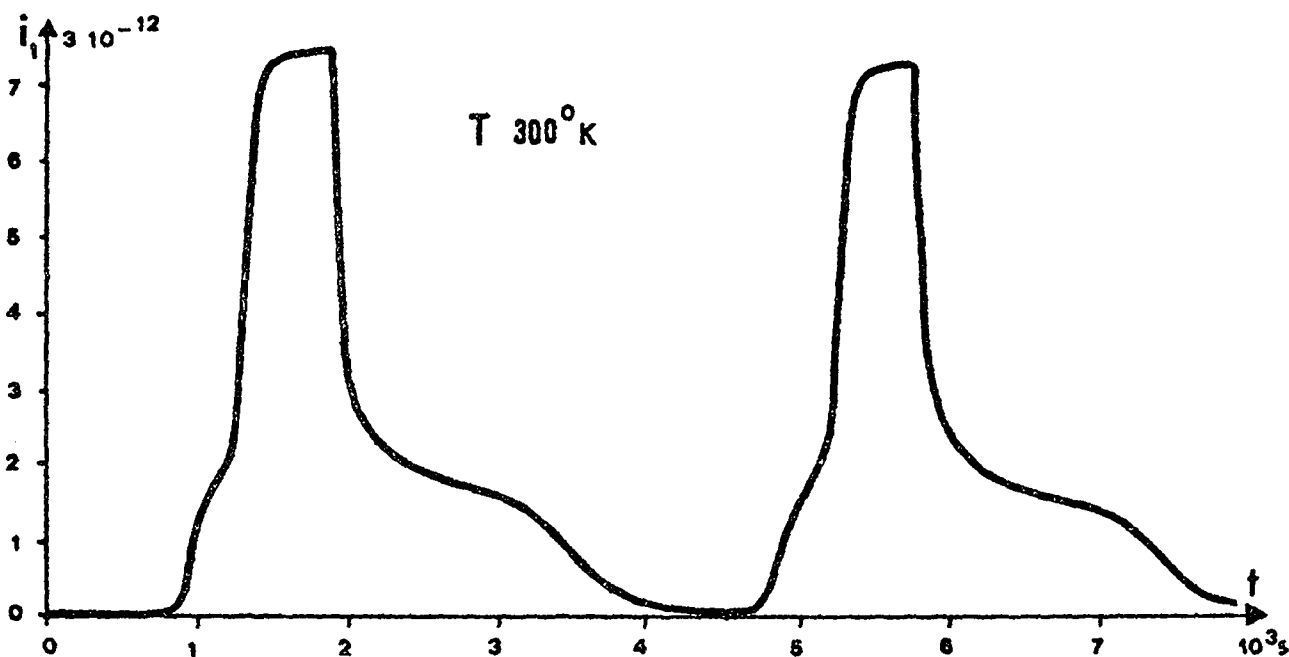
La différence s'explique de la façon suivante: à cause de la diffusion, la surface d'émission d'atomes est plus grande que la surface frappée par le flux incident. La mesure de J_2 , qui indique une émission ionique, donne une borne supérieure à cette surface d'émission, soit environ 2 cm^2 . Il s'ensuit une densité minimum de $2 \cdot 10^{13}$.



Le moment du dipôle est inférieur à e.d , car l'adsorbé n'est que partiellement ionisé lorsqu'il est entouré d'autres atomes de potassium.

5. Deuxième couche

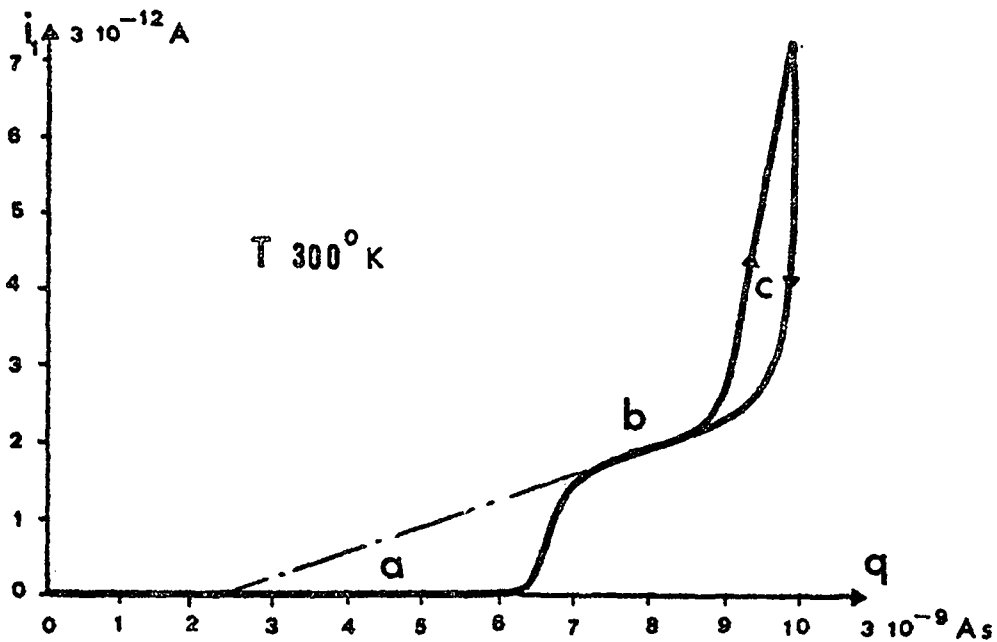
Nous avons obtenu les flux atomiques désorbés suivants, en envoyant périodiquement un flux incident de 6.10^{10} :



22

Le diagramme 23 présente trois domaines caractéristiques:

- a) une partie non linéaire
- b) une partie linéaire
- c) un cycle d'hystérèse



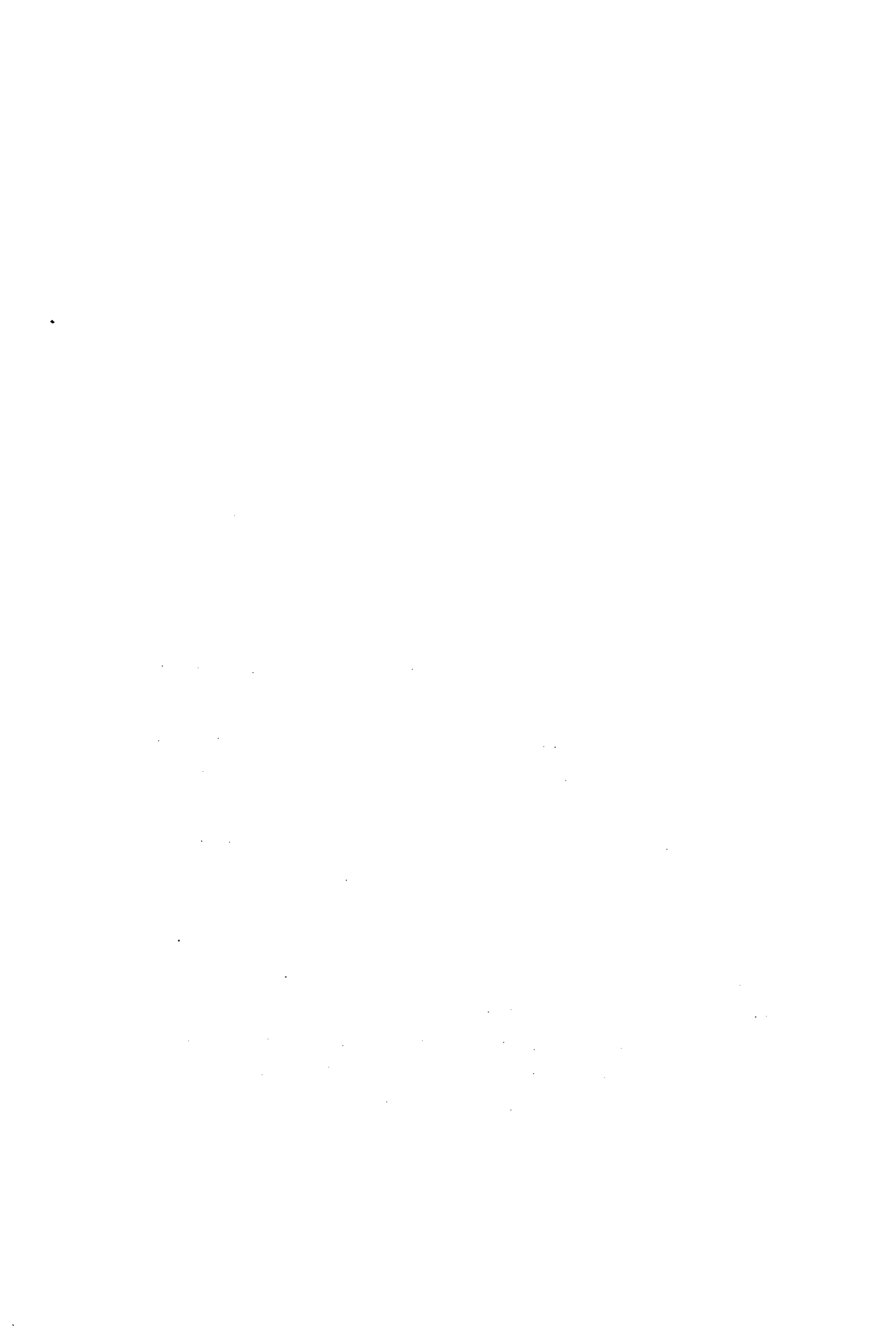
23

En considérant la densité de surface, nous pouvons donner l'interprétation suivante:

a) L'énergie de désorption diminuant avec la densité (III,6), le flux désorbé n'apparaît qu'à la fin de la formation de la première couche.

b) La linéarité observée montre que la population de la deuxième couche désorbe avec une probabilité indépendante de la densité. Son comportement est donc régi par le modèle idéal avec $E = 0,98 \pm 0,02$ et $p_0 = 1,2 \pm 5.10^{13}$.

c) Le cycle suggère la présence simultanée de deux populations interdépendantes, la nouvelle pouvant être attribuée à la troisième couche; elle a une probabilité de désorption supérieure aux deux premières, et une probabilité de formation dépendante de la densité.



Remarque: la notion de première, deuxième couche est arbitraire pour plusieurs raisons:

- on peut définir le taux de couverture-unité si chaque atome en surface du substrat se voit associer un atome adsorbé, ou lorsqu'on a un arrangement compact à deux dimensions; dans ce cas, il faut préciser si cet arrangement est cohérent ou incohérent avec le substrat.
- comme l'ont montré Gerlach et Rhodin par une analyse au moyen de LEED (15), la structure d'une couche de métaux alcalins (sur le nickel) est variable suivant la densité.
- à basse température, il peut y avoir formation de cristaux à trois dimensions sans que la première couche soit complète (dépôts métalliques sur support diélectrique) (7,5).
- la variation d'une grandeur peut être plus grande lors de la formation de la première couche qu'en passant de cette couche à la suivante. Par exemple, l'énergie de désorption varie de 1 à 2,6 eV dans la première couche et passe de 1 à 0,96 lorsqu'on saute à la troisième.

Par conséquent, la numérotation de la couche ne sert qu'à exprimer un certain état de la surface et ne doit pas être prise à la lettre.

La comparaison suivante confirme ce point de vue: étant donné qu'à haute densité, on a souvent observé une structure compacte, on peut définir la monocouche par la densité de $6,1 \cdot 10^{14}$, qui correspond à un arrangement hexagonal avec un diamètre d'adsorbés égal au diamètre atomique du potassium, soit $4,76 \text{ \AA}$.

Par ailleurs, Schmidt et Gomer (37) donnent $3,9 \cdot 10^{14}$ pour un taux de couverture de 1 (potassium sur tungstène). Notre deuxième couche observée avec une densité comprise

entre 4 et $6 \cdot 10^{14}$ correspond effectivement à une deuxième couche au sens de Gomer, mais n'est pas conforme à la définition ci-dessus.

6. Variation de l'énergie de désorption avec la densité

A haute température ($T = 500^\circ \text{C}$), et densité élevée ($n = 10^{14}$), nous avons observé une désorption atomique telle que:

- la cinétique de désorption ne suit pas une loi exponentielle
- la relaxation isotherme obtenue à partir d'un état stationnaire de flux incident constant dépend peu de la température (fig 24).
- en régime de thermo-désorption pulsée, le flux désorbé est pratiquement constant pour une variation de température de 250° (fig 25).

Pour expliquer cette désorption particulière, faisons l'hypothèse qu'il existe sur la surface une seule population, dont l'énergie de désorption varie avec la concentration:

$$p = p_0 \cdot \exp\left(\frac{-E(n)}{kT}\right)$$

L'équation du bilan s'écrit:

$$\frac{dn}{dt} = - p_0 \cdot \exp\left(\frac{-E(n)}{kT}\right) \cdot n$$

avec, dans le domaine considéré:

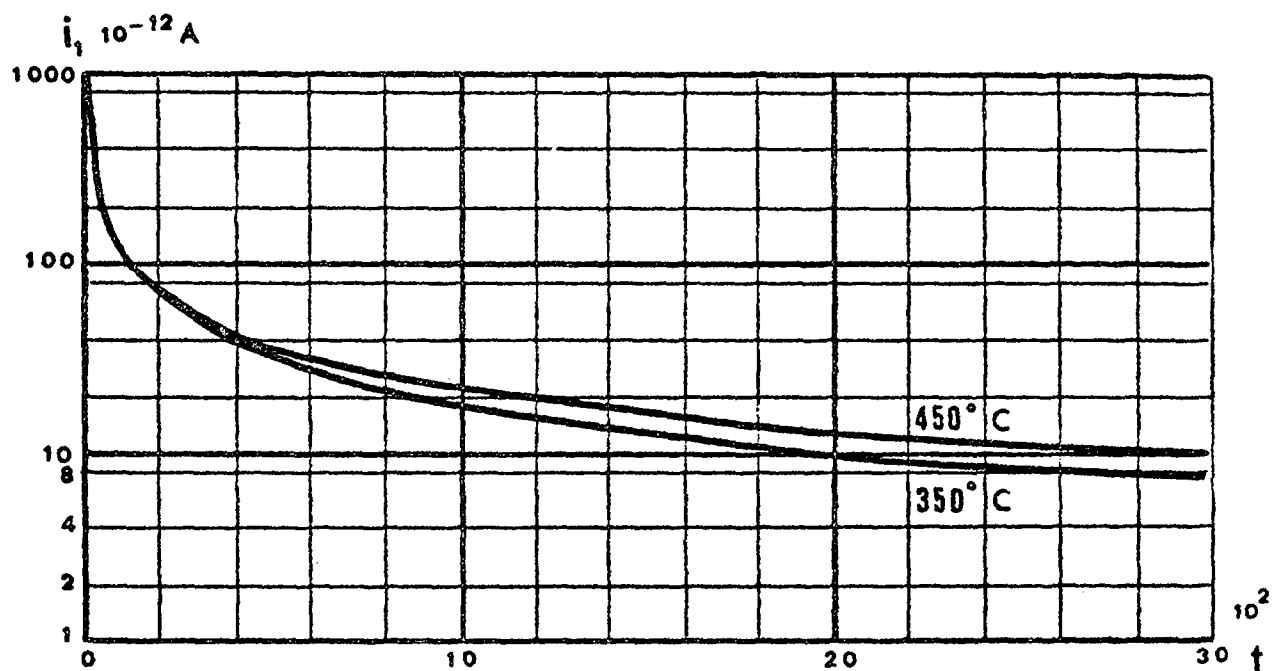
$$\frac{dn}{dt} = - A = \text{cte} \quad , \quad T = vt \quad (\text{cf I, 3. b})$$



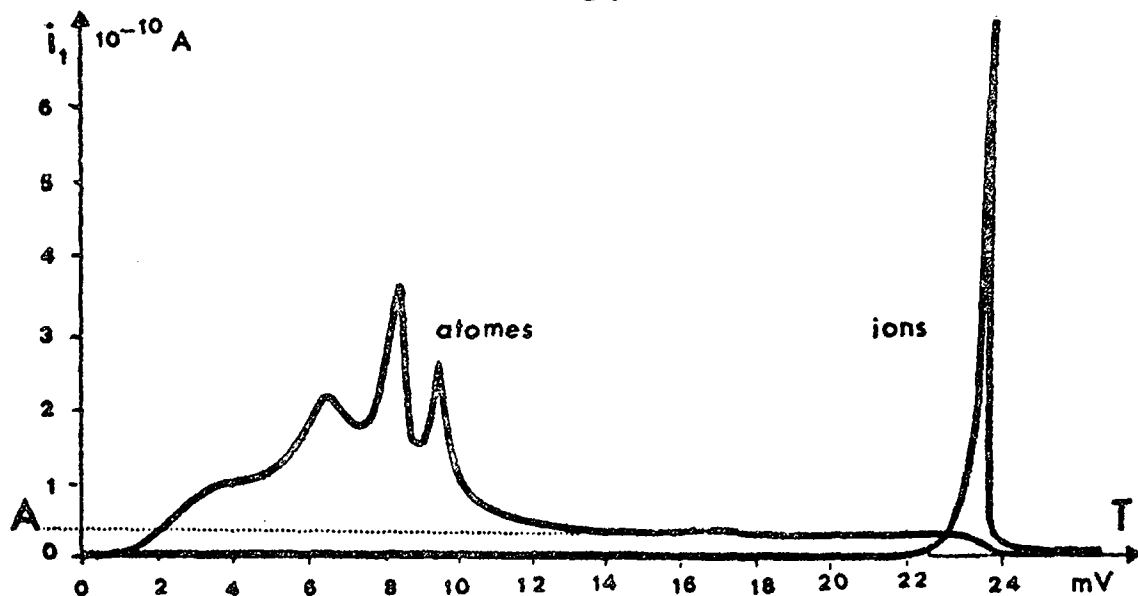
On trouve alors:

$$E(n) = \frac{k \cdot v}{A} (N-n) \cdot \ln\left(\frac{p_e \cdot n}{A}\right)$$

où N est un paramètre que l'on doit ajuster expérimentalement.



24



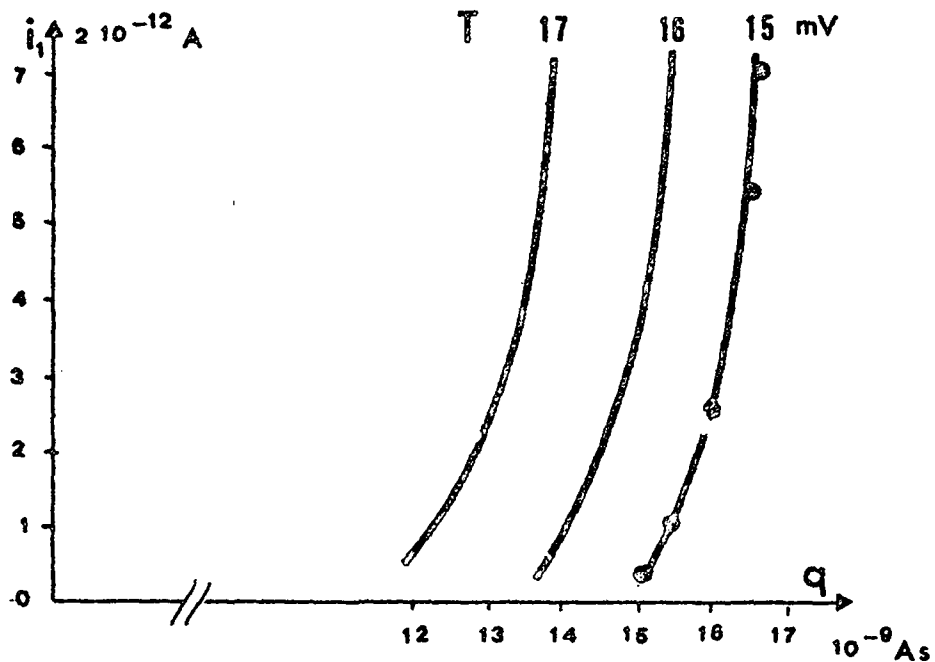
25



Une vérification de ce modèle consiste à comparer le flux désorbé au flux calculé dans une thermo-désorption isotherme, soit:

$$\frac{dn}{dt} = - n \cdot p_0 \left(\frac{A}{p_0 \cdot n} \right)^{\frac{v}{A \cdot T}} (N-n)$$

Après détermination de N ($6,6 \cdot 10^{14}$) au moyen d'un point, on observe une bonne correspondance des autres points avec la courbe expérimentale (fig 26).



26

A cause de la diffusion de surface qui fausse le bilan, on ne peut ajuster simultanément les courbes correspondant à différentes températures.

Ce modèle, construit empiriquement, ne permet pas de comprendre microscopiquement le phénomène; par contre, il suggère une forte variation de l'énergie de désorption avec la densité. Il n'est valable que pour les densités comprises entre $1,7$ et $3,5 \cdot 10^{14}$ atomes/cm², ce qui correspond à une variation de l'énergie d'activation de désorption de $2,7$ à $1,8$ eV. En dehors de ces

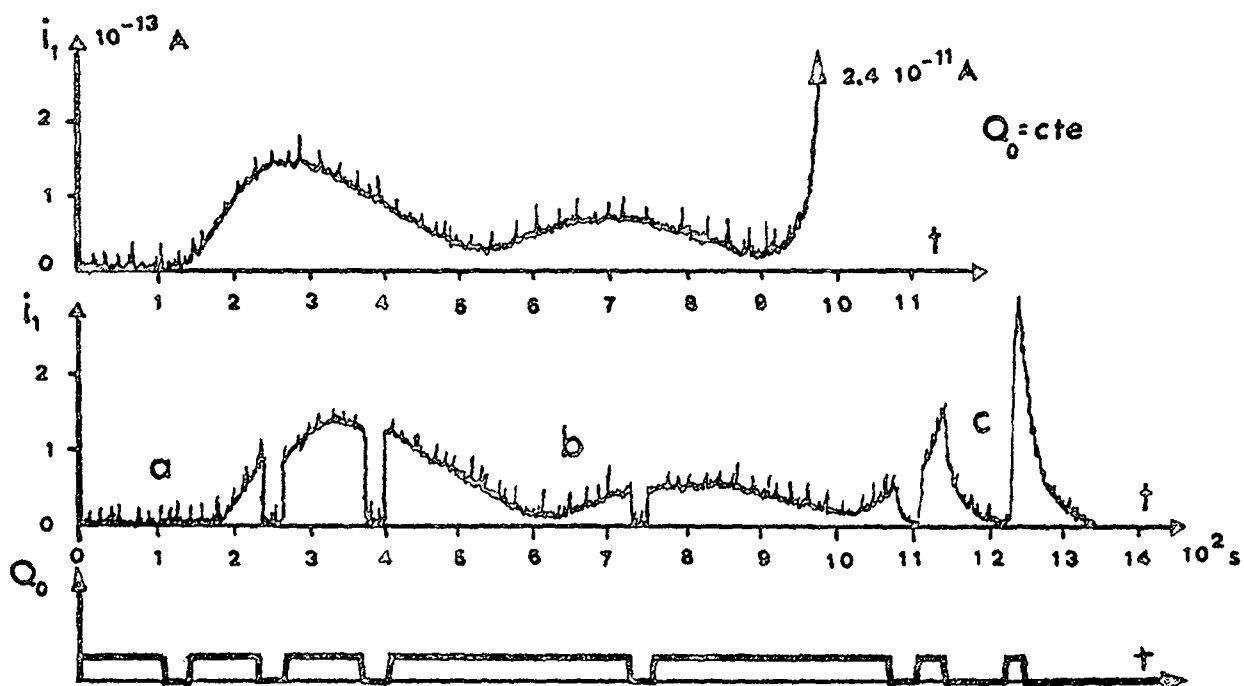


concentrations, d'autres phénomènes apparaissent, qui rendent le modèle inapplicable: à faible densité, la désorption ionique; à haute densité, la formation de plusieurs états adsorbés.

7. Etat initial métastable d'adsorption

L'enregistrement du flux désorbé (fait avec une grande sensibilité et un flux incident de l'ordre de 10^{10}) présente une désorption atomique particulière à la température ambiante (fig 27).

On y distingue trois régions caractéristiques:



27

a. pas de désorption observable

b. à la commutation du flux incident, les temps de relaxation sont inférieurs au temps de montée des



instruments (0,2 s).

L'amplitude du premier maximum est indépendante de la température.

L'amplitude du signal est proportionnelle au flux incident.

Le début de cette région correspond à une concentration indépendante de la température.

c. Les temps de relaxation sont mesurables.

Le début de cette région apparaît plus vite à haute température.

On peut interpréter les phénomènes observés par l'existence d'un état d'adsorption initial métastable de courte durée, qui évolue vers un état adsorbé plus stable. (42).

Le bilan sur la surface est alors exprimé par:

$$\frac{dn_1}{dt} = Q_0 - p_1 \cdot n_1 - p_{12} \cdot n_1$$

$$\frac{dn_2}{dt} = p_{12} \cdot n_1 - p_2 \cdot n_2$$

L'état métastable étant noté 1, l'état stable est noté 2, avec la probabilité de transition p_{12} telle que:

$$p_{12} \gg p_1 \gg p_2$$

ainsi que le montre la comparaison des flux (fig 27, région b).

On voit en outre qu'en régime permanent, la population métastable et le flux qui en désorbe sont proportionnels au flux incident.

Le comportement thermique de la région c est dû à la variation de p_2 avec la densité (cf III,6).

p_{12} dépend essentiellement de la structure de la phase 2. Par conséquent, tout changement de celle-ci se reporte sur le flux désorbé (par n_1), ce que l'on observe dans la région b.



Le graphique 27 nous permet de conclure à l'existence d'au moins deux changements de structure dans le domaine b. Des changements de structure de la couche adsorbée ont déjà été observés par LEED dans le cas de métaux alcalins sur le nickel (15) .

8. Condensation

Nous avons montré qu'à faible densité ($< 10^{-3}$ monocouche), lorsque la température est supérieure à T_c , l'état adsorbé est très mobile (cf III,3); il désorbe ioniquement suivant une cinétique du premier ordre.

A flux constant, si l'on abaisse la température au-dessous de T_c , on observe un autre comportement de la population adsorbée (fig 29).

Ce type d'expérience montre que la mobilité des adsorbés est beaucoup plus faible que dans la phase gazeuse, et que l'échantillon n'est plus recouvert d'une population homogène: il apparaît une nouvelle phase, dite condensée, dans la région d'impact (fig 28).

On peut séparer les deux domaines (fig 28) par une droite, ce qui suggère l'explication suivante: il existe une concentration de condensation n_c , telle que la phase gazeuse ne soit stable que pour $n < n_c$.

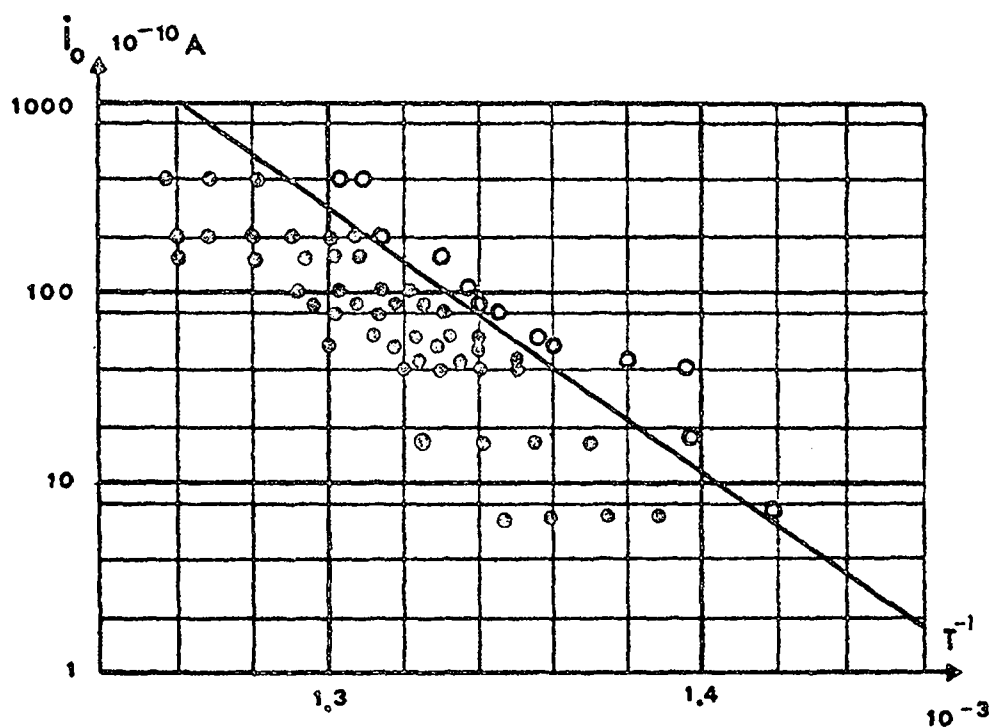
La relation entre n_c et la température est obtenue à partir de la formule de Clapeyron, en admettant une chaleur latente de vaporisation L pour l'état condensé, en prenant, pour équation d'état du gaz à deux dimensions l'équation du gaz parfait:

$$n_c = \frac{n'_0}{T} \cdot \exp\left(\frac{-L}{kT}\right) \approx n_0 \cdot \exp\left(\frac{-L}{kT}\right)$$

dans le domaine de température intéressé.



Etats d'adsorption observés en fonction du flux incident et de la température.



28

o : observation du gaz

e : observation de la phase condensée

L'état stationnaire d'adsorption juste avant la condensation est donné par:

$$\frac{dn}{dt} = 0 = - p_c \cdot n_c + Q_{oc}$$

donc
$$Q_{oc} = p_c \cdot n_c = p_o \cdot n_o \cdot \exp\left(-\frac{L+E}{kT}\right)$$

La pente α de la droite de séparation doit être supérieure à l'énergie d'activation du gaz. Cependant, L doit être petit par rapport à T , car les liaisons entre adsorbés sont plus faibles que celles entre adsorbés et support.

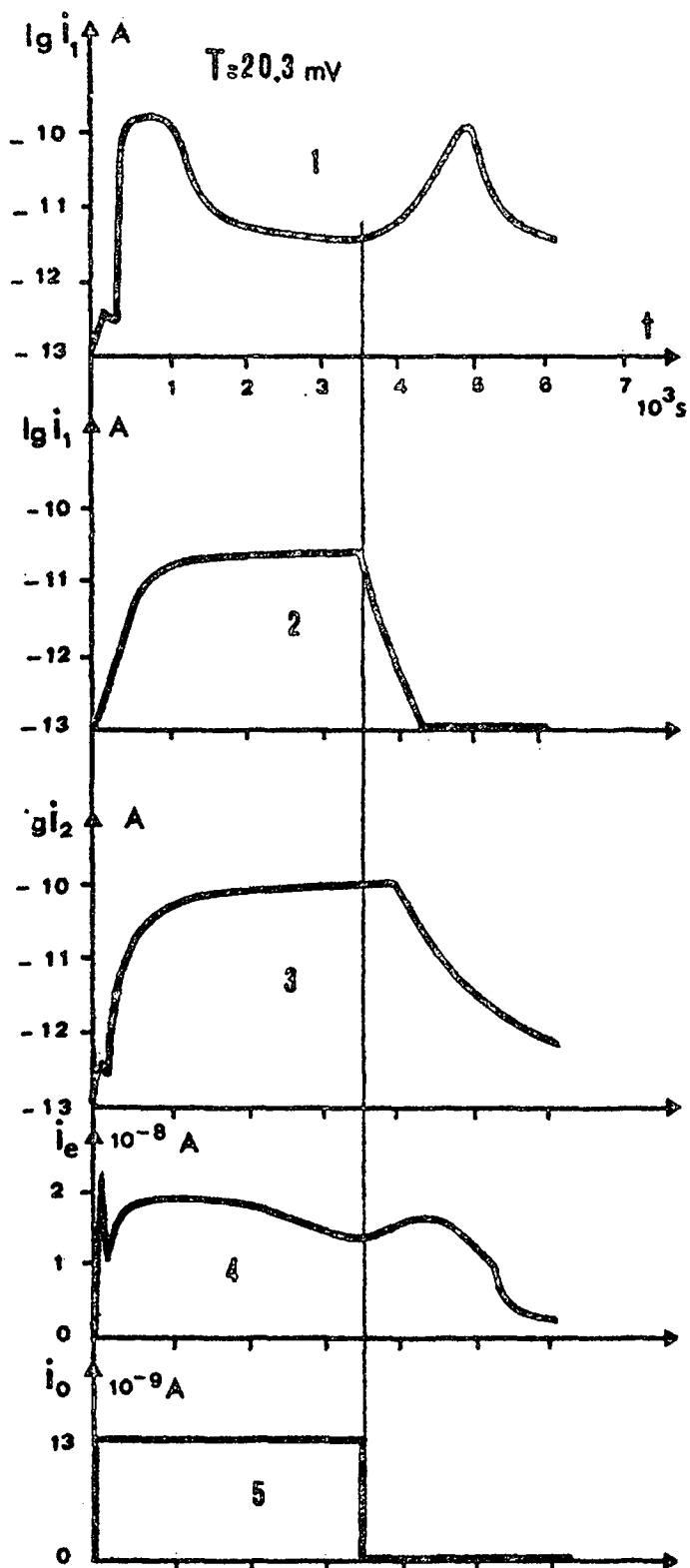
$$2,5 \leq \alpha \leq 2,9 \quad E = 2,6 \text{ eV}$$

L'extrapolation de nos mesures suggère que le gaz doit exister à plus basse température, même s'il n'est pas visible par désorption.

Une expérience faite à 220°C montre en effet l'existence d'une densité de condensation $n_c = 4 \cdot 10^{11}$ (fig 31) à cette température.



Cinétique de désorption : $T \leq T_c$



désorption
ionique J_1

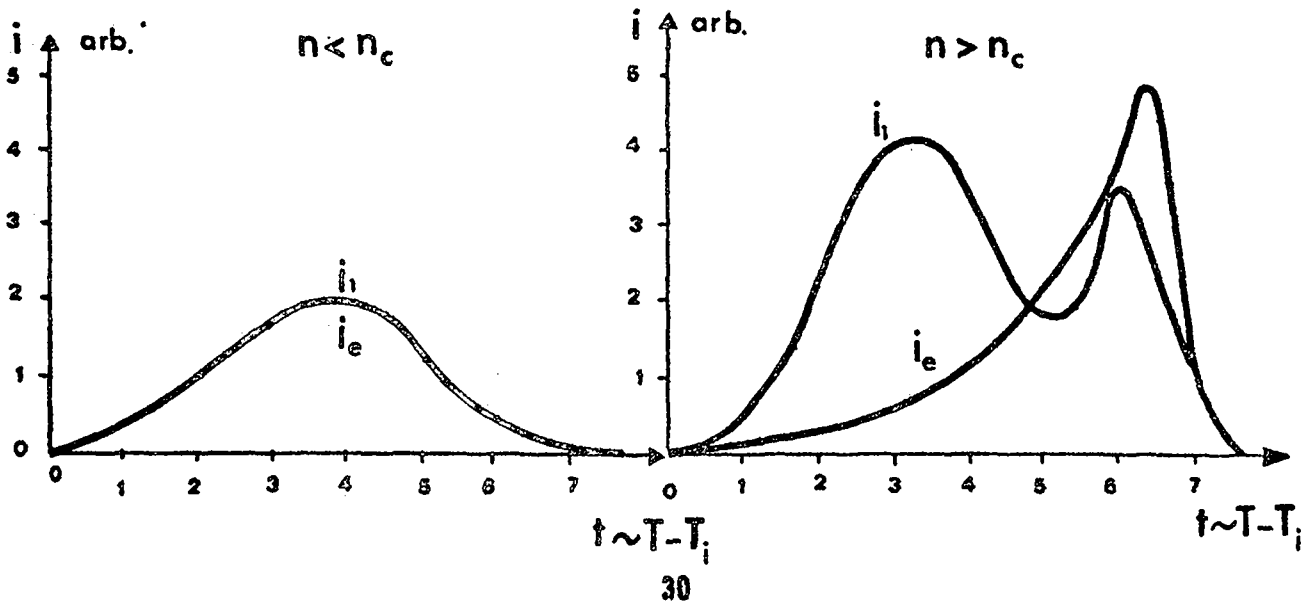
désorption
atomique J_1

désorption
ionique J_2

courant de
l'échantillon I_e

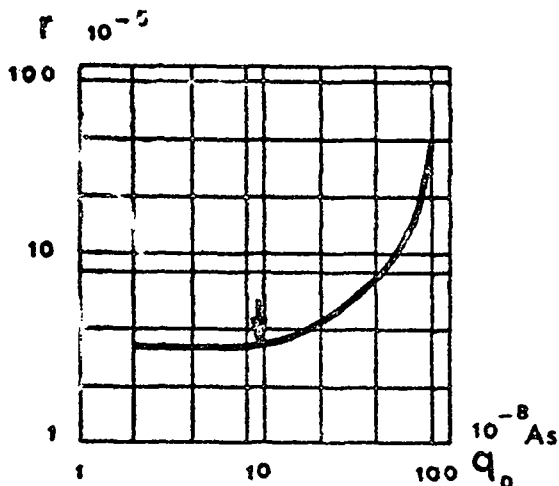
flux
incident J_0

Thermo-désorption pulsée (ionique)



Le graphique montre que, pour $n < n_c$, la phase adsorbée est homogène sur toute la surface de l'échantillon, alors que, dans le cas de $n > n_c$, il y a une phase localisée sur la portion de surface qui est en face de J_1 , ce qui se manifeste par la non similitude des signaux.

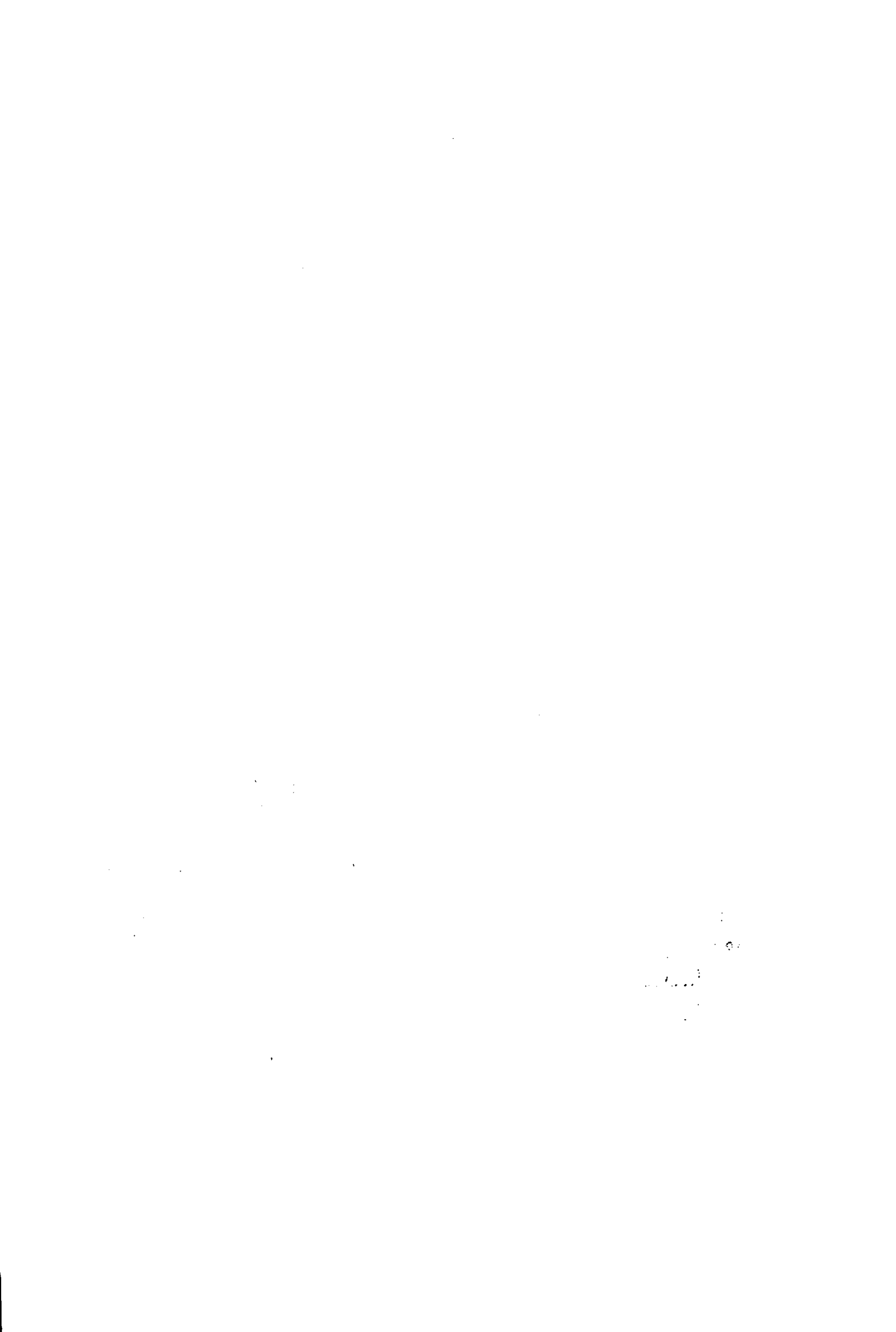
Remarque: la présence de deux pics pour J_1 est due aux états métastables décrits plus loin (cf III,9).



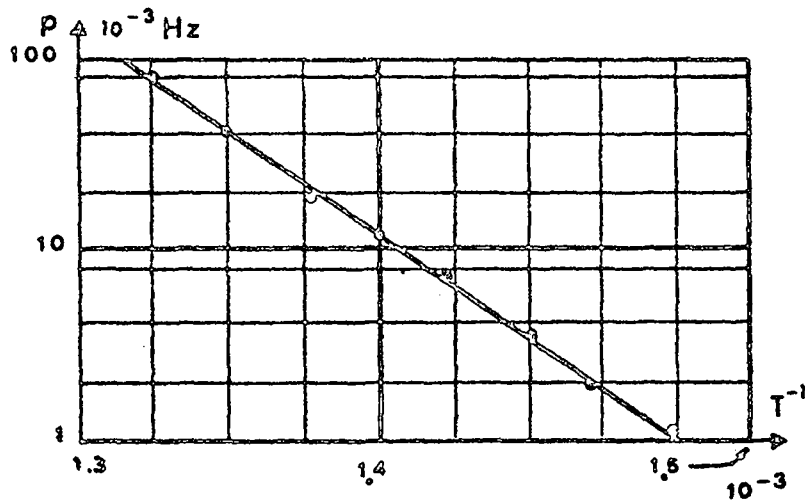
Evolution relative du flux d'ions mesuré par J_1 et du courant d'échantillon montrant l'apparition de la phase localisée. ↓

$$r = \frac{I_1 \text{ max}}{I_e}$$

$$q_0 = \int_0^{\tau} I_0 \cdot dt$$



La thermo-désorption pulsée d'une couche à faible densité $n < n_c(T)$ donne une énergie d'activation (fig 32) de 2,6 eV, identique à celle donnée par les temps de relaxation de la phase gaz à deux dimensions, mesurés à plus haute température.



32

Pour expliquer la transition de l'état gazeux à un état condensé, il semble naturel d'introduire un modèle de van der Vals à deux dimensions (comme l'ont déjà fait Volmer et d'autres auteurs (12,38) .

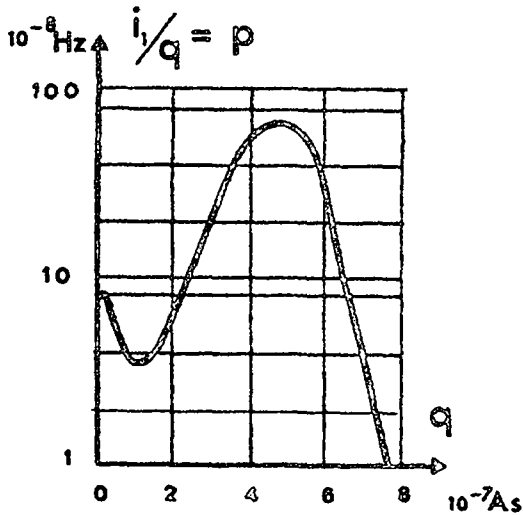
Ce modèle pourrait être vérifié en cherchant la température critique de condensation. Pour des raisons expérimentales (sublimation du cuivre, source de potassium trop peu intense), on n'a pas pu procéder à cette mesure. Cependant, la forme de certains enregistrements du flux désorbé en fonction du temps, qui peut être justifiée par l'existence momentanée d'une vapeur sursaturée (à deux dimensions), donne un argument favorable.

Les expériences de Gerlach et Rhodin (15) indiquent une répulsion entre adsorbés. On peut alors attribuer la condensation à une augmentation de la liaison adsorbés-support.



9. Autre transition de phase

Le comportement de la population des adsorbés juste après la condensation du gaz est assez complexe. Son étude expérimentale est gênée par la diffusion superficielle. En effet, la mobilité des adsorbés varie avec la température et la concentration (23), et il n'est plus possible de déterminer la concentration au moyen d'un bilan d'adsorption-désorption. Les enregistrements $p(n)$ n'ont donc qu'une valeur qualitative (fig 33).



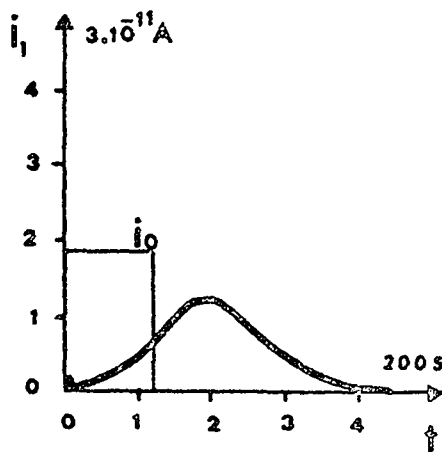
Probabilité de désorption
ionique

$$T = 445^{\circ} \text{ C}$$

$$Q_0 = 1,95 \cdot 10^{-9} \text{ A}$$

33

Le phénomène le plus surprenant est l'augmentation du flux ionique désorbé lorsque l'on coupe le flux incident, ce qu'illustre le diagramme 34.



$$T = 480^{\circ} \text{ C}$$

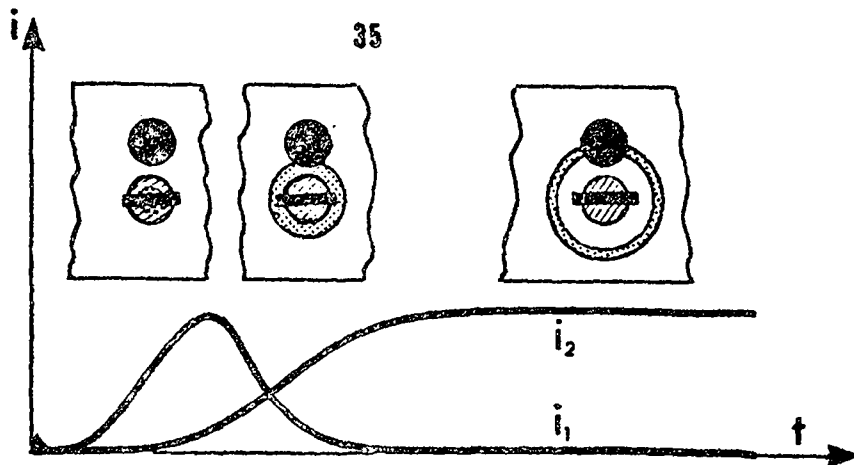
$$Q_0 = 22 \cdot 10^{-9} \text{ A}$$

34

Nous interprétons ce phénomène par l'existence d'une phase métastable à faible probabilité de désorption, qui évolue vers un état stable, lui aussi à faible probabilité de désorption, la transition favorisant la désorption.

Cette hypothèse est renforcée par les mesures de la jauge J_2 (faites en flux incident constant) qui indiquent, avec un certain retard, une forte désorption ionique dans la zone de mesure de cette jauge.

Un bilan, en régime stationnaire, montre que la surface qui désorbe fortement doit être très petite ($< 0,05 \text{ cm}^2$), et évolue par diffusion, comme suit (fig 35).

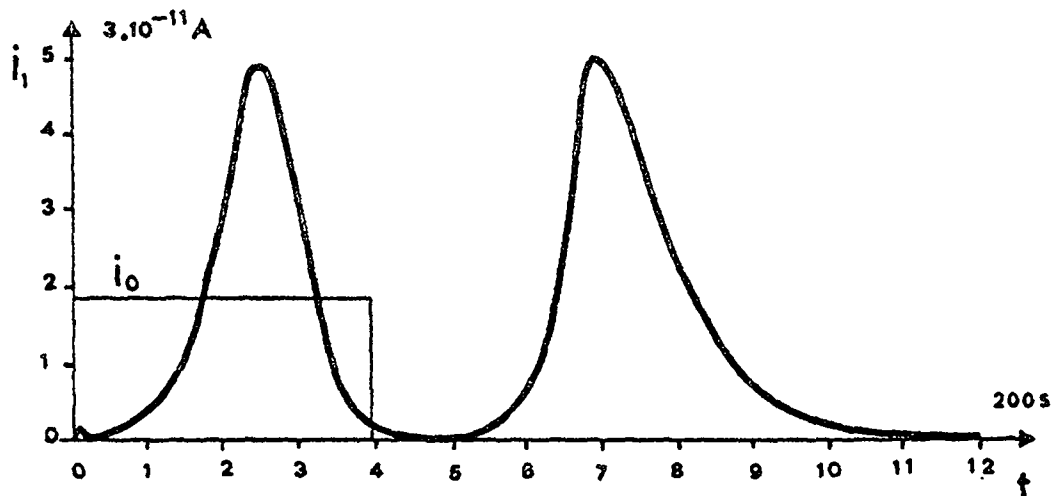


- zone de J_2
- ▨ zone de J_1
- ⊗ zone d'impact du flux incident
- ⊙ zone de forte désorption

température = 515° C , $Q_0 = 13.10^{-9} \text{ A}$



En coupant le flux incident, on produit une évolution en sens inverse, qui se traduit par l'apparition d'un deuxième pic dans l'enregistrement de J_1 (fig 36).

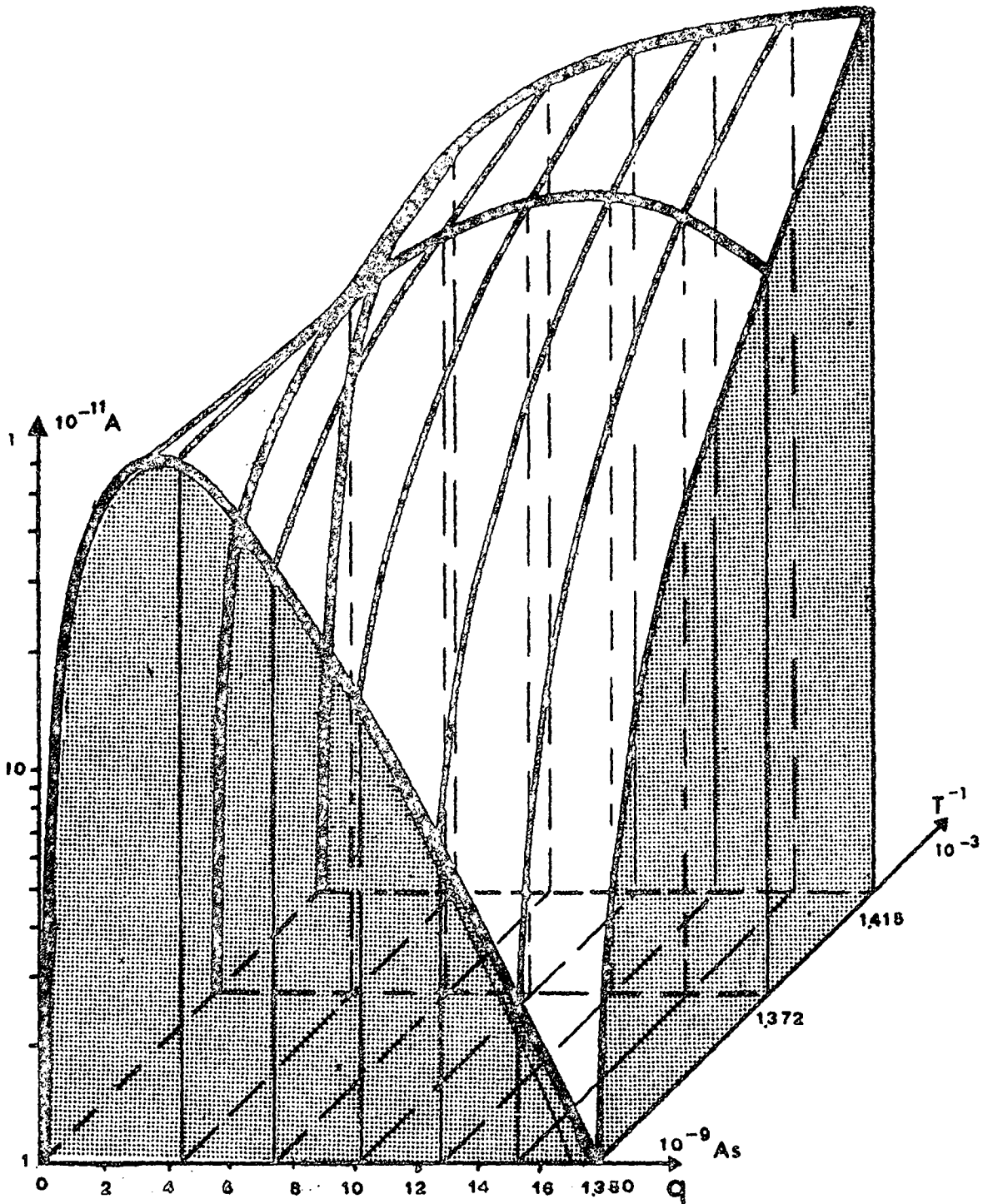


36

L'interprétation par la variation de probabilité de désorption avec la densité est ici insuffisante. Elle conduirait en effet à un diagramme linéaire ($\log I_1; 1/T$) (cf III,2) pour chaque densité, ce qui n'est pas le cas, comme le montre la figure 37. Ainsi, l'introduction de l'hypothèse d'une transition de phase se trouve justifiée. Il est probable que cette transition corresponde au premier changement de structure observé lors de l'expérience (III,7); le manque de précision dans la détermination des densités ne permet pas une affirmation plus catégorique.



Désorption ionique en fonction de n et de T :



IV . CONCLUSIONS

La technique de jet nous a permis, par la simplicité des conditions de désorption, d'étudier l'évolution de la couche adsorbée avec la densité.

A faible densité, inférieure à 10^{-3} monocouche, la phase adsorbée est très mobile et désorbe ioniquement suivant le modèle de désorption idéal, avec les paramètres:

énergie d'activation : $E = 2,6 \text{ eV}$

facteur pré-exponentiel : $p_0 = 10^{15} \text{ Hz}$

Cette désorption est en accord avec un modèle de liaison ionique proposé par plusieurs auteurs (13,33) . A cause de ses propriétés de densité et de mobilité, nous interprétons cette phase comme étant un gaz à deux dimensions.

A partir d'une densité critique ($4.10^{11} \text{ at/cm}^2$ à 220° C), dépendante de la température, le gaz n'est plus stable, la mobilité et la probabilité de désorption diminuent: il y a formation d'une phase condensée. La diffusion de surface étant trop importante pour être négligée, les paramètres E et p_0 correspondant à la désorption de cette phase condensée n'ont pas pu être précisés.

Une nouvelle augmentation de la densité des adsorbés rend métastable la phase condensée, qui évolue alors vers un arrangement superficiel différent.

Dès lors, la désorption ionique diminue rapidement avec une augmentation de la densité, alors que la probabilité de désorption atomique augmente. Nous attribuons ce phénomène aux variations des énergies de désorption.

La couche adsorbée présente encore plusieurs instabilités lorsque la densité devient comparable à celle d'une monocouche. Une interprétation simple n'est alors pas possible.



Nous avons cependant pu déterminer les paramètres de désorption des deuxième et troisième couches:

$$\begin{array}{ll} E = 0,98 \text{ eV} & p_0 = 10^{13} \text{ Hz} \\ E = 0,96 \text{ eV} & p_0 = 10^{13} \text{ Hz} \end{array}$$

Notre méthode ne permet pas de déterminer avec précision les grandeurs thermo-dynamiques; en effet, nos expériences comportent au mieux un régime stationnaire, et non un état d'équilibre. De plus, la surface n'est pas toujours homogène à cause de la diffusion.

Par contre, cette méthode permet d'éviter la confusion qui résulterait d'une interprétation globale de la thermo-désorption.

Ce travail ne nous a pas permis de répondre à toutes les questions soulevées lors de l'expérience initiale (désorption accompagnant la diffusion d'atomes d'argent sur un monocristal de cuivre). En particulier, nous n'avons aucune information sur la distribution angulaire de désorption. Une telle mesure nécessite une modification de la géométrie du montage sous ultra-vide.

Avant d'aborder cette question, et sans modification importante de notre appareillage, nous nous proposons de préciser les propriétés de la couche adsorbée par la méthode complémentaire de photo-désorption. Cette méthode devrait permettre de mesurer directement les changements d'énergie de liaison, et de vérifier partiellement, mais de façon indépendante, les hypothèses faites sur les changements de phase.

Il serait intéressant de poursuivre une étude expérimentale et théorique sur le gaz bi-dimensionnel et sa condensation, dans le but de déterminer son équation d'état.



V . ANNEXES

1. Photo-désorption

L'extraction lumineuse d'atomes adsorbés a déjà été observée, notamment par Genequand, dans le cas de CO et CO₂ adsorbés sur du nickel (14) . Cependant, nous ne connaissons pas d'observation sur la photo-désorption du potassium adsorbé sur le cuivre.

Une telle expérience présente les avantages suivants: elle permet de mesurer l'énergie de liaison par l'observation d'un pic de résonance en fonction de l'énergie des photons incidents, et donne un accès direct à la densité de surface.

La principale difficulté expérimentale de la photo-désorption réside dans le faible rendement de l'interaction.

En effet, dans le cas du CO sur le nickel, Genequand observe 10^{-8} molécules désorbés par photon.

Pour compenser ce défaut, on est tenté d'utiliser des éclairagements très intenses; on court alors le risque d'observer une thermo-désorption induite par échauffement de la surface.

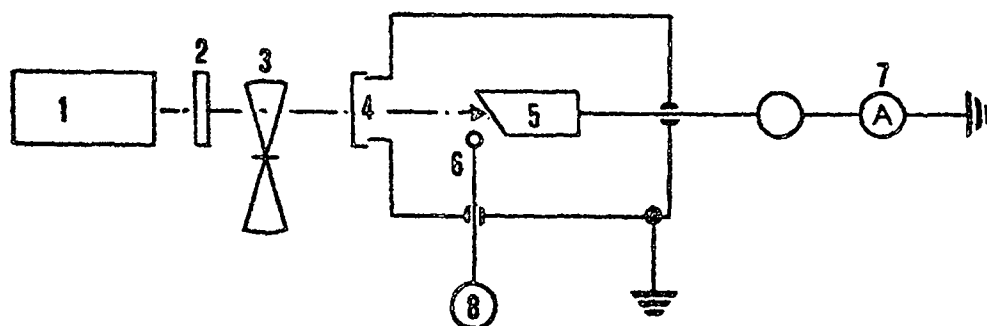
Nous n'exposerons ici qu'une étude préliminaire, faite avec la lumière rouge $\lambda = 6328 \text{ \AA}$ d'un laser Hé-Ne de 2 mW muni d'un filtre Wratten (29 VII), entreprise dans notre installation de thermo-désorption.

A la température ambiante, le flux thermo-désorbé est plus grand que le flux photo-désorbé; pour mettre ce dernier en évidence, on module le faisceau laser et on mesure la modulation résultante du courant de la jauge J₁.

Quelques vérifications sont nécessaires pour démontrer



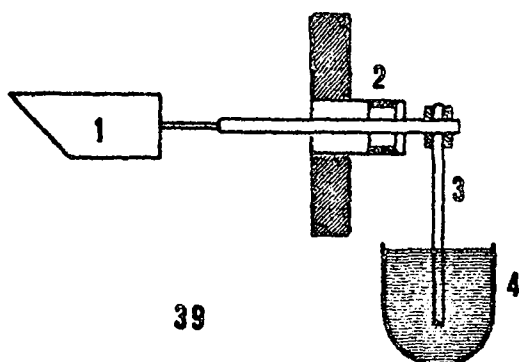
qu'il s'agit bien d'une photo-désorption: la modulation disparaît lorsqu'on coupe le chauffage du filament de J_1 , et ne dépend pas de la polarisation de l'échantillon; le flux désorbé se présente bien sous forme atomique. Il reste à démontrer l'absence d'une thermo-désorption induite, en baissant la température de l'échantillon, de manière à favoriser le rapport entre la photo-désorption et la thermo-désorption propre de l'échantillon.



38

- | | |
|---------------|---------------------------------------|
| 1. laser | 5. échantillon |
| 2. filtre | 6. jauge |
| 3. modulateur | 7. mesure du courant photo-électrique |
| 4. fenêtre | 8. mesure du courant de la jauge |

Cette expérience a nécessité le montage additif suivant (fig 39) pour le refroidissement de l'échantillon.

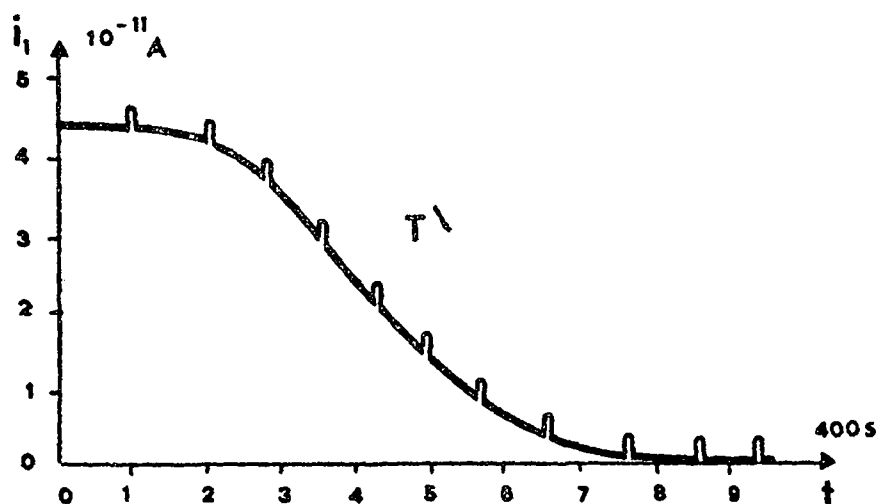


39

- | |
|-------------------------|
| 1. échantillon |
| 2. traversée de courant |
| 3. tige de cuivre |
| 4. azote liquide |



Ce dispositif a permis d'abaisser la température de l'échantillon à environ -13°C en une heure. On constate que l'amplitude de modulation est indépendante de la température: elle correspond bien à un phénomène de photo-désorption.



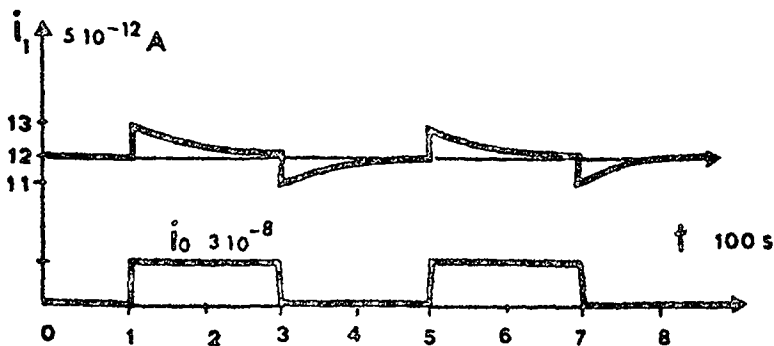
40

flux incident : $1,4 \cdot 10^{12}$

Trois expériences de photo-désorption ont été faites à la température ambiante:

-La première, dans le but d'évaluer le rendement quantique, consiste à étudier la photo-désorption sur une surface dont le taux de couverture est voisin de la monocouche. Pour avoir une monocouche en régime stationnaire, nous maintenons le flux incident à $1,4 \cdot 10^{12}$. L'éclairement, pendant une période supérieure à 100 s, permet d'observer une relaxation; il en est de même si l'on déplace le spot du laser.





41

Nous interprétons cette relaxation comme un épuisement de l'aire éclairée (1 mm^2) par photo-désorption, avec régénération par le flux incident et par la diffusion de surface.

Evaluation du rendement quantique:

$$\eta = \frac{\text{nombre d'atomes photo-désorbés}}{\text{nombre de photons reçus}} = \frac{I_1 b_1 h c S_1}{w \lambda}$$

I_1 . courant de jauge

b_1 . facteur de jauge

h . constante de Planck

c . vitesse de la lumière

λ . longueur d'onde

w . puissance du laser

S_1 . surface vue par J_1

On obtient:

$$\eta = 3 \cdot 10^{-7}$$

L'incertitude, difficile à évaluer, n'est pas mentionnée.

-La deuxième expérience consiste à observer les flux thermo-désorbés et photo-désorbés en fonction de la densité. A cet effet, nous avons éclairé périodiquement (période de 6 s) l'échantillon recevant un flux atomique de $1,4 \cdot 10^{12}$.



Nous avons constaté que:

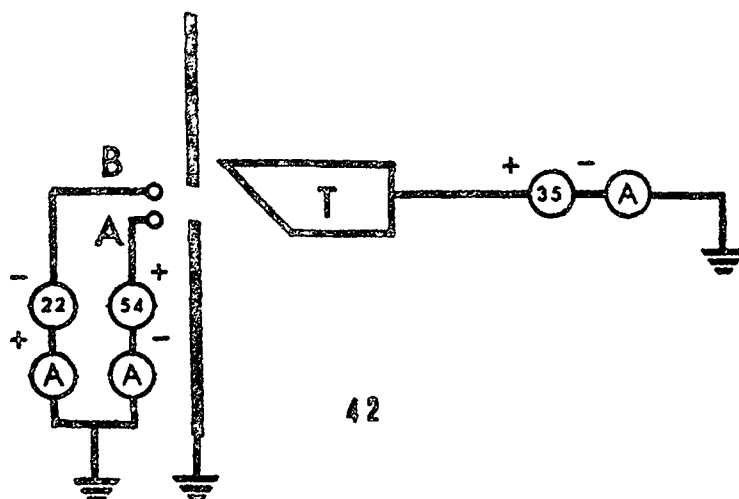
- il n'y a pas de photo-désorption à faible densité.
- à partir d'une certaine densité, les flux désorbés sont proportionnels; nous supposons alors qu'ils sont issus d'un même état d'adsorption, correspondant à la deuxième couche (cf III,5).

-La troisième expérience devait servir à vérifier l'existence d'une corrélation entre l'effet photo-électrique et la photo-désorption; elle n'a pu entièrement aboutir à cause des défauts d'isolation. Nous en avons cependant déduit que le courant de photo-électrons diminue quand la photo-désorption augmente, sans posséder suffisamment de données pour interpréter ce phénomène.



2. Détection d'un courant négatif lors de la désorption ionique

Selon les conditions de densité et de température, avec une polarisation positive de l'échantillon, nous avons mesuré un courant sur les deux électrodes a et b.



Les polarisations sont indiquées en V.

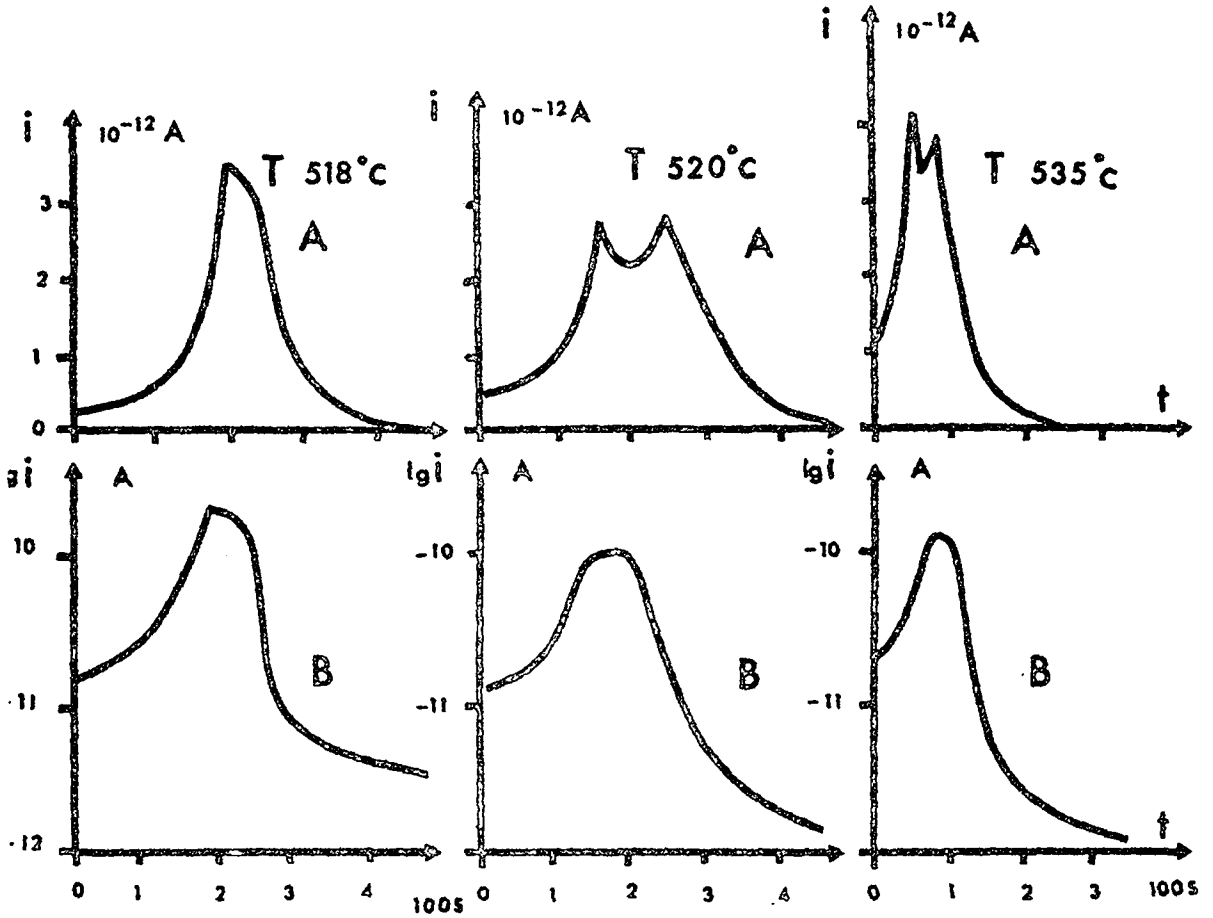
Par contre, dans les mêmes conditions de température et de densité, mais avec une polarisation négative de l'échantillon, nous n'avons plus observé aucun courant, ceci à condition de couper le chauffage de l'échantillon, qui produit un fort courant parasite d'électrons.

Dans une expérience-type, nous envoyons sur l'échantillon un flux incident de 10^{12} . Pour accumuler le potassium, la polarisation de l'échantillon est négative, ce qui bloque la désorption (ionique à faible concentration). Après 500 s, le flux incident est coupé, et la polarisation changée.

Nous avons obtenu les enregistrements suivants (fig 43), que nous n'avons pas pu interpréter entièrement. Cependant, le courant de b étant cinquante fois plus faible que le courant ionique, son influence est négligeable



sur l'étalonnage des jauges à partir du courant total de l'échantillon.



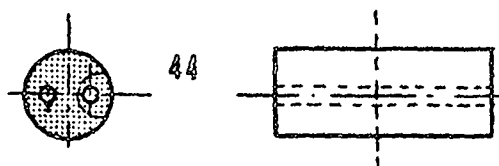


3. Diffusion de volume du potassium dans le cuivre

Les atomes de cuivre et de potassium ont des diamètres suffisamment différents pour que l'on puisse prévoir une faible diffusion de volume.

Nous avons alors réalisé l'expérience suivante: dans une ampoule de pyrex, scellée, on chauffe un monocristal de cuivre sous atmosphère de potassium, avec les conditions expérimentales:

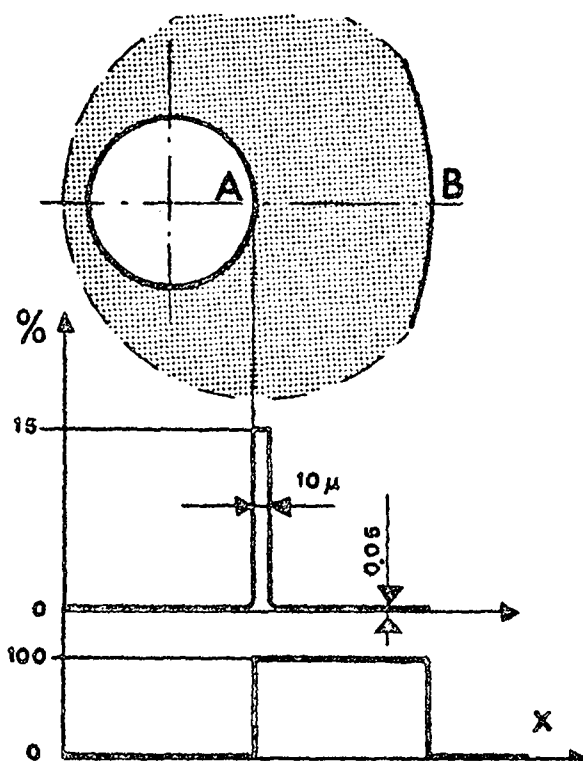
- température du cuivre : 925° C, mesurée par thermo-couple
- durée de la diffusion : 24 heures
- pression partielle de potassium : 5.10^{-2} Torr, déterminée par la température de l'ampoule
- échantillon: cylindre de 10 mm de diamètre, 20 mm de longueur, percé de deux trous qui permettent le chauffage au moyen d'un fil de tantale logé dans deux tubes de céramique (fig 44). Après un enrobage avec de l'Araldit à couler, l'échantillon a été sectionné, poli mécaniquement et décapé à l'acide nitrique.



La concentration de potassium est mesurée au moyen d'une microsonde de Castaing (ARL).

L'analyse se fait suivant la droite AB (fig 45), au moyen des raies K du cuivre et du potassium. On obtient le profil suivant (fig 45).





45

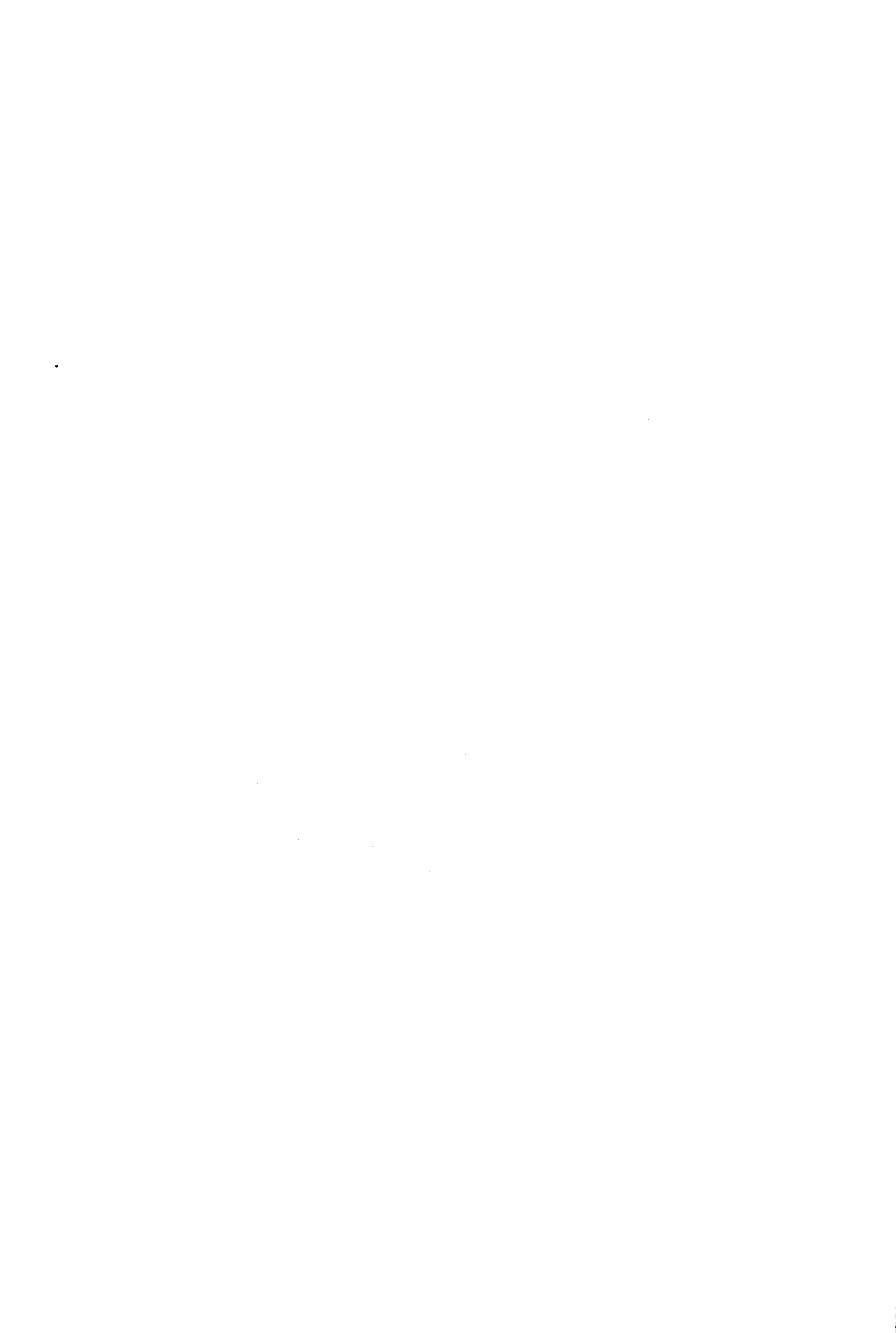
Le pic rectangulaire de concentration de potassium est dû à la formation d'un mélange potassium-cuivre par évaporation-condensation.

On n'observe aucune courbe de diffusion; la concentration de $5 \cdot 10^{-4}$ est une borne supérieure et correspond au bruit statistique de comptage.

A la surface interne de l'ampoule, nous avons également observé la formation d'un mélange potassium-cuivre, dû au même processus.

L'expérience confirme bien les déductions faites à partir des diamètres atomiques; la diffusion de volume du potassium dans le cuivre est négligeable:

$$D < 10^{-14} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ à } 925^\circ \text{ C}$$



REMERCIEMENTS

Arrivé au terme de cette étude, je désire assurer de ma gratitude tous ceux qui, par leur soutien, leurs conseils ou leur travail, y ont participé.

Je voudrais tout d'abord exprimer ma profonde reconnaissance à Monsieur le Professeur J.-P. Borel; c'est lui qui, lorsque j'étais étudiant, m'a ouvert le monde de la physique, puis initié à la conduite d'une recherche et fourni tous les moyens nécessaires à la réalisation de ce travail. Toujours, il s'est montré disponible, ne ménageant ni son temps ni ses conseils (allant même jusqu'à en oublier les heures des repas!), et sachant me communiquer son enthousiasme pour la physique.

Je suis reconnaissant à mes collègues du laboratoire, Messieurs P. Buffat, A. Châtelain, R. Monot, C. Roulet et M. Ziegenhagen, qui, au cours de discussions amicales souvent très vives, ont su contrer des idées fréquemment farfelues et m'aider à découvrir ce qui était le signe le plus probable de la réalité.

Je tiens à remercier les collaborateurs techniques, Messieurs H. Rieben, C. Dupuis, M. Fazan, G. Francfort, A. Guisolan G. Perrenoud et G. Peter, dont l'habileté et les compétences ont permis de surmonter les difficultés techniques posées par la réalisation des expériences; leur conscience professionnelle a réussi à sauvegarder l'esthétique des montages, mise à rude épreuve par les exigences d'un expérimentateur impatient.

Mes remerciements vont également à Mademoiselle F. Kaech, qui a contribué à l'impression de ce travail.

BIBLIOGRAPHIE

1. American Institute of physics Handbook
Second edition (1963)
2. G.Armand
Mode de vibration localisé lors de l'adsorption,
modification de l'énergie et du facteur pré-exponentiel
Le Vide 139 (1969), p.18
3. J.Behari, B.B.Tripathi
Phonon dispersion relation in noble metals
J.Phys.C Solid St.Phys. 3 (1970), p.699
4. J.Benard, J.Moreau, F.Gronlund
Nouvelles observations sur le rôle de l'oxygène
adsorbé dans les modifications du profil d'équilibre
des surfaces métalliques aux températures élevées
C.R.Acad.Sc. 246 (1958), p.736
5. K.L.Chopra
Thin film phenomena
Mc Graw Hill Book Company (1969)
6. J.Y.Choi, P.G.Schewmon
Diffusion en surface de l'or et du cuivre sur le
cuivre
Trans.AIME 230 (1964), p.123
7. J.M.Corbett, F.W.Boswell
Experimental investigation of nucleation of silver
on molybdenite
J.of Appl.Phys. 40 (1969), p.2663
8. D.A.Degras
Changement d'entropie de surface associée à la
désorption
Le Vide 139 (1969), p.11



BIBLIOGRAPHIE

1. American Institute of physics Handbook
Second edition (1963)
2. G.Armand
Mode de vibration localisé lors de l'adsorption,
modification de l'énergie et du facteur pré-exponentiel
Le Vide 139 (1969),p.18
3. J.Behari,B.B.Tripathi
Phonon dispersion relation in noble metals
J.Phys.C Solid St.Phys. 3 (1970),p.699
4. J.Benard,J.Moreau,F.Gronlund
Nouvelles observations sur le rôle de l'oxygène
adsorbé dans les modifications du profil d'équilibre
des surfaces métalliques aux températures élevées
C.R.Acad.Sc. 246 (1958),p.736
5. K.L.Chopra
Thin film phenomena
Mc Graw Hill Book Company (1969)
6. J.Y.Choi,P.G.Schewmon
Diffusion en surface de l'or et du cuivre sur le
cuivre
Trans.AIME 230 (1964),p.123
7. J.M.Corbett,F.W.Boswell
Experimental investigation of nucleation of silver
on molybdenite
J.of Appl.Phys. 40 (1969),p.2663
8. D.A.Degras
Changement d'entropie de surface associée à la
désorption
Le Vide 139 (1969),p.11



9. F. Delamare, G. E. Rhead
Augmentation de la diffusion superficielle du cuivre
en présence de chlore chimisorbé
Cr. Acad. Sc. 270 (1970), p. 249
10. J. L. Domange, communication personnelle
11. Fehmer, Uelhoff
A machine for simultaneous electrolytical polishing
and flattening with rotating cathode
J. Scient. Instr. 2 (1969), p. 771
12. R. G. J. Fraser
Molecular rays
Cambridge University Press (1931)
13. J. W. Gadzuk
Theory of atom-metal interactions, alkali atom
adsorption
Surf. Sci. 6 (1967), p. 133
14. P. Genequand
Développement d'un spectromètre de masse cyclotronique
à balayage rapide et son application à la photo-
désorption
Thèse de doctorat, EPFL (1970)
15. R. L. Gerlach, T. N. Rhodin
Structure analysis of alkali metal adsorption on
single crystal nickel surfaces
Surf. Sci. 17 (1969), p. 32
16. N. A. Gjostein
Surface self diffusion
Metal Surf. ASM Seminar (1962), p. 99
17. Glasstone, Laidler, Eyring
The theory of rate processes
Mc Graw Hill Book Company, Inc (1941)



18. J.P.Hirth, and al.
Condensation and evaporation
Progress in metal physics, Pergamon Press (1963)
19. L.H.Jenkins, M.F.Chung
LEED and Auger investigations of Cu (111) surface
Surf.Sci. 24 (1971), p.125
20. M.Kaminsky
Atomic and ionic impact phenomena on metal surfaces
Springer Verlag (1965), p.98
21. W.Klemm
Das Verhalten der Alkalimetalle zu Kupfer, Silber
und Gold
Zeit.für anorganische und allgemeine Chemie 310 (1961),
p.143
22. I.Langmuir
An extension of the phase rule for adsorption under
equilibrium and non-equilibrium conditions
J.Chem.Phys. 1 (1933), p.3
23. I.Langmuir, J.B.Taylor
The mobility of cesium atoms adsorbed on tungsten
Physiol.Review 40 (1932), p.463
24. E.Menzel, B.Schichler, V.Jechkowski
Facetting thermique du cuivre et structure de
l'oxygène adsorbé
Surf.Sci. 7 (1967), p.482
25. L.Morton, L.B.Leder, H.Mendlowitz
Advances Electronics and Electron Phys.VII (1955), p.183
26. A.N.Nesmeyanov
Vapor pressure of the elements
Infosearch Ltd, London (1963)

1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

12

13

14

15

16

17

27. J.Oudar, F.Brouty, J.Benard
Striation réversible des surfaces métalliques dans
des atmosphères faiblement sulfurantes
Acta.mét. 9 (1961), p.520
28. L.Peterman , communication personnelle
29. F.Piuz
Evaporation sous vide et ultra-vide de dépôts
discontinus d'argent et mesure de l'énergie
superficielle de ce métal à 567^o C
Thèse de doctorat, EPUL (1968)
30. A.V.Mc Rae, K.Müller, J.J.Lander, J.Morrison
An electron diffraction study of cesium adsorption
on tungsten
Surf.Sci. 15 (1969), p.483
31. N.F.Ramsey
Molecular beams
Oxford, Clarendon Press (1963), p.45
32. R.A.Rapp, J.P.Hirth, G.M.Pound
On the condensation coefficient in the growth of
silver from the vapor phase
Can.J.Phys. 38 (1960), p.709
33. M.Remy
Theory concerning the interaction of an alkali atom
and a metallic surface
J.Chem.Phys. 53 6 (1970), p.2487
34. Y. de Ribaupierre, C.Roulet
Une méthode directe de mesure de l'hétéro-diffusion
en surface
C.R.Acad.Sc.Paris 268 (1969), p.881
35. C.Roulet
Thèse de doctorat, EPFL (à paraître)



36. P.G. Schewmon
Diffusion d'impuretés le long de la surface
Surf.Sci. 6 (1967), p.293
37. L.Schmidt, R.Gomer
Adsorption of potassium on tungsten
J.Chem.Phys. 42 (1965), p.3573
38. M.Volmer
Thermodynamische Folgerungen aus der Zustandsgleichung
für adsorbierte Stoffe
Zeit.Phys.Chem. 115 (1925), p.253
39. F.W.Young, A.T.Gwathmey
Development of facets, spirals and etch pits on
copper crystals by heating to high temperature in
high vacua
J.of Appl.Phys. 31 (1960), p.225
40. Eyring, Walter, Kimball
Quantum Chemistry
John Wiley & Sons Inc. (1944)
41. D.G.Trulhard
Adiabatic theory of chemical reactions
J.Chem.Phys. 53 (1970), p.2041
42. F.N.Simon, D.Lichtman, T.R.Kirst
Study of the binding states of the hydrogen 100 Nickel
system
Surf.Sci. 12 (1968), p.299



TABLE DES MATIERES

	page
RESUME	1
I. INTRODUCTION	
1. Motivation	2
2. Choix de la technique expérimentale et du couple cuivre-potassium	3
3. Description des méthodes utilisées	5
II. DISPOSITIF EXPERIMENTAL	
1. L'échantillon	7
2. Schéma de l'installation	10
3. L'enceinte à ultra-vide	11
4. Chauffage et mesure du courant de l'échantillon	12
5. Jauges	14
6. Enregistrements	23
7. Ecran à basse température	25
8. Source de potassium sous ultra-vide	26
9. Pollution	27
III. MODELES ET INTERPRETATION DES RESULTATS	
1. Considérations générales	29
2. Modèle idéal de désorption	30
3. Gaz de surface	34
4. Modèle de liaison	37
5. Deuxième couche	39
6. Variation de l'énergie de désorption avec la densité	42
7. Etat initial métastable d'adsorption	45
8. Condensation	47



	page
9. Autre transition de phase	52
IV. CONCLUSIONS	56
V. ANNEXES	
1. Photo-désorption	58
2. Détection d'un courant négatif lors de la désorption ionique	63
3. Diffusion de volume du potassium dans le cuivre	65
REMERCIEMENTS	67
BIBLIOGRAPHIE	68
TABLE DES MATIERES	73

