

## 50 ans d'étude de la diffraction de l'électron \*

par C.L. Boltz

*En septembre 1977, une conférence organisée par l'Institut des Sciences Physiques du Royaume-Uni, à l'Impérial College de Londres, a marqué le 50<sup>e</sup> anniversaire de la découverte de la diffraction de l'électron. En apportant une nouvelle technique d'analyse, cette découverte avait ouvert en physique un champ d'application entièrement nouveau.*

En 1937, deux physiciens, G.P. Thomson en Grande-Bretagne et C.J. Davisson aux États-Unis recevaient le prix Nobel pour leur découverte de la diffraction des électrons par les cristaux. Davisson travaillait alors aux Bell Telephone Laboratories et Thomson, fils de J.J. Thomson, célèbre pour sa découverte de l'électron, avait effectué ses travaux à l'université d'Aberdeen. Leurs recherches, effectuées indépendamment et avec des méthodes assez différentes, furent publiées dans la revue scientifique britannique *Nature* en 1927.

Ainsi était apportée la première preuve expérimentale que les électrons, de nature corpusculaire, pouvaient se comporter comme des ondes lumineuses. Le caractère ondulatoire des rayons X qui diffractaient dans les cristaux était déjà connu. C'était maintenant au tour des électrons de manifester cet aspect ondulatoire assez surprenant. Les deux chercheurs venaient d'ouvrir un domaine de la physique entièrement nouveau et quelques mois plus tard, les physiciens les plus réputés de nombreux pays travaillaient déjà sur la diffraction de l'électron.

La diffraction est un phénomène qui se produit lorsque des faisceaux d'électrons rencontrent un obstacle. Ces faisceaux s'incurvent sur les bords du domaine géométriquement masqué. Quand les faisceaux se rejoignent après leur passage autour des différentes parties de l'obstacle, ils forment des diagrammes d'interférences. Les instruments basés sur ce phénomène de diffraction sont aujourd'hui utilisés pour l'étude de la structure atomique des matériaux.

### Un vide très poussé

La technique utilisée par Thomson prévalut au départ, et pendant une trentaine d'années celle de Davisson fut plus ou moins oubliée. La raison en est simple : ces techniques utilisent toutes un vide très poussé. Dans l'appareil de Thomson, un vide de  $10^{-6}$  torr (environ un millionième de millimètre de mercure était indispensable). Mais la méthode de Davisson nécessitait encore un vide plus poussé

qui à l'époque était difficile à obtenir. Quarante ans plus tard, Thomson évoquait encore avec admiration l'exploit de Davisson qui avait obtenu à l'époque un vide 100 fois meilleur ( $10^{-8}$  torr). Pour lui, ces travaux étaient à classer parmi les grands succès de la science expérimentale. Cependant, même à une pression aussi basse il reste, dans le cas le plus fréquent où le gaz pompé est de l'air, des centaines de millions de molécules d'oxygène et d'azote dans chaque centimètre cube de ce soit-disant vide. Ce point est souvent oublié. Aussi, en quelques secondes ou quelques minutes la surface à examiner est contaminée par adsorption ou combinaison chimique d'oxygène, ce qui perturbe évidemment les diagrammes d'interférence.

Ce problème freina les progrès jusqu'à l'apparition en 1958 des pompes à ions qui permettaient d'atteindre de façon courante et de mesurer des vides extrêmement poussés, de l'ordre de  $10^{-10}$  torr, portés depuis à moins de  $10^{-12}$  torr). Cette nouvelle impulsion à la méthode de Davisson ajoutée aux améliorations apportées à celle de Thomson donnèrent rapidement une importance considérable à la diffraction électronique. Thomson vécut assez longtemps pour assister à ce succès mais Davisson mourut trop tôt.

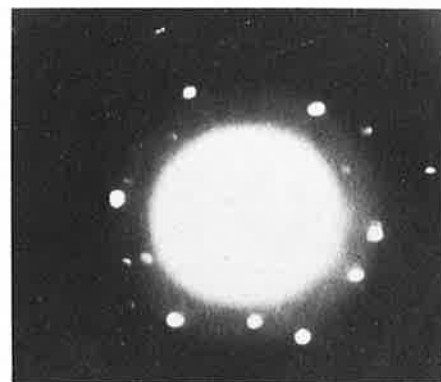


Diagramme de diffraction d'électrons obtenu à partir d'un cristal de carbure fer-chrome de 0,2 mm de diamètre. La tache lumineuse au centre est due aux électrons non diffractés. Autour de cette tache, on remarque un diagramme de taches plus petites dues aux électrons diffractés par le réseau cristallin. Les distances entre les taches sont fonction de celles qui séparent les rangées d'atomes dans le cristal.

Pour comprendre le développement parallèle de ces deux techniques, il est nécessaire d'examiner les premiers travaux de

\* *De Spectrum 144.*

plus près. Davisson qui travaillait dans un laboratoire d'application étudiait la réflexion des électrons sur une surface de nickel bombardée par des électrons de faible énergie. De façon tout à fait fortuite, il utilisa au cours de son travail un cristal pur. Il obtint alors des diagrammes d'électrons réfléchis qu'il ne pouvait pas interpréter. Assistant plus tard aux rencontres d'Oxford de la British Association en 1926, il exposa ses résultats aux physiciens les plus éminents du moment. Ces entretiens achevèrent de le persuader du caractère ondulatoire des faisceaux d'électrons.

### La mécanique ondulatoire

Ondes ou particules ? Tel était alors le problème majeur de la physique théorique. La théorie ondulatoire classique de la lumière avait tant bien que mal été conciliée avec une théorie récente et déjà couronnée de succès, la théorie des quanta de Planck sur les particules d'énergie discrètes. Comme le disait alors en plaisantant le célèbre physicien sir William Braggs la lumière a un caractère ondulatoire le lundi, le mercredi et le vendredi, un caractère corpusculaire le mardi, le jeudi et le samedi, elle disparaît le dimanche. Cette contradiction fondamentale obséda les physiciens pendant plusieurs années. Cependant, à partir de 1924, quelques spécialistes de la physique mathématique développèrent des relations et des équations qui conciliaient les deux points de vue sous l'appellation de mécanique ondulatoire. De Broglie, l'un des pionniers de cette science nouvelle, établit une formule simple pour le calcul de la longueur de l'onde associée à une particule.

Mais cette relation n'avait pas été vérifiée expérimentalement et ce point intriguait Thomson. Les électrons qui sont des particules négatives de masse extrêmement faible se comportaient-ils comme des ondes ? Si oui, comme les ondes lumineuses, ils devaient provoquer des interférences. En effet, lorsque de la lumière cohérente passe à la lisière d'un obstacle, des interférences entraînent la formation d'un diagramme composé de zones lumineuses et de zones sombres sous formes de taches, de lignes et de courbes, selon la géométrie de l'obstacle. Rappelons que de la lumière est dite cohérente quand toutes les ondes qui la constituent sont reliées entre elles par une relation bien définie, ce qui n'est pas le cas lorsque des ondes, engendrées à des instants aléatoires, sont présentes simultanément. De la lumière cohérente sur un arrangement particulier d'obstacles régulièrement espacés, appelé «réseau», produit des plages de diffraction régulières et répétées. L'équation de Broglie permettait de déterminer, par le calcul, la longueur de l'onde, supposée rattachée à un faisceau d'électrons, en fonction de l'énergie de ceux-ci. Il était facile de montrer que cette longueur d'onde était du même ordre de grandeur que l'espacement des atomes ou des molécules dans les cristaux ou dans tout autre matériau. Si les ondes existaient, il devait

y avoir diffraction. La traversée d'un film extrêmement mince par un faisceau d'électrons devait provoquer des plages de diffraction circulaires dont l'espacement serait fonction de la longueur d'onde.

Thomson décida de tester cette hypothèse. Il avait avec lui un physicien de grande classe, Alexander Reid (qui se tua dans un accident de moto et ne put donc recevoir le prix Nobel) et un expérimentateur remarquable, C.G. Frazer, capable, à partir de quelques notes, de réaliser des instruments excellents ou de faire des miracles dans la réalisation de films extrêmement minces avec des matériaux quelconques. Le film en celluloïd qu'il réalisa pour l'expérience, n'avait pas plus de cinq millièmes de centimètres d'épaisseur. Par la suite, ces films seront obtenus par pulvérisation du matériau sur un substrat solide enlevé ensuite par dissolution.

### Les vérifications de la théorie

Dans l'appareil de Thomson, les électrons étaient accélérés par un champ de 60 000 volts. Une petite ouverture dans l'anode permettait d'obtenir un étroit faisceau d'électrons dont les trajectoires étaient plus ou moins parallèles. Ces électrons traversaient le film puis arrivaient sur un écran fluorescent ou sur une plaque photographique.

Afin de prouver que les diagrammes de diffraction étaient bien ceux des électrons et non pas ceux des rayons X engendrés par l'impact de ces électrons sur le film, il montra qu'il pouvait déplacer le faisceau à l'aide d'un aimant. Il apportait ainsi une vérification éclatante de la théorie de L. de Broglie. Davisson réalisait aussi une vérification similaire mais sa méthode était moins simple et les résultats moins probants.

Les physiciens comprirent aussitôt qu'une nouvelle méthode d'analyse était née, semblable à la cristallographie par rayons X, mais supérieure en bien des points pour certaines applications. En mesurant la distribution et l'intensité des taches, des lignes ou des anneaux de diffraction, il était possible d'en déduire certaines informations concernant le cristal analysé telles que la dimension des faces, la nature des composants, la présence d'impuretés, l'espacement des atomes... etc... Le sujet était donc plus complexe que ne le laissait supposer les premières expériences.

En 1927, deux approches différentes du problème donnaient naissance à deux techniques d'application. Davisson utilisait des électrons de basse énergie (jusqu'à 100 eV environ) qui étaient réfléchis par les couches atomiques à la surface du cristal. Cette technique utilisait un vide le plus poussé possible afin de maintenir la surface parfaitement propre pendant la durée de l'expérience. Elle est connue aujourd'hui sous le nom de «diffraction des électrons à basse énergie» (LEED : low-energy electron diffraction). Thomson

utilisa au contraire des électrons à haute énergie capables de traverser un film. Dans cette technique, la diffraction étant provoquée par de nombreuses couches atomiques, l'effet de la contamination de surface est négligeable, donc le vide nécessaire beaucoup moins poussé. C'est la diffraction électronique à haute énergie (HEED : high-energy electron diffraction).

Pendant les trente années qui suivirent les travaux de Thomson c'est la méthode HEED qui prévalut. Dans les années trente des contributions importantes y furent apportées par G.I. Finch et son équipe de l'Imperial College de Londres. Elles concernaient la conception des appareils (ceux d'aujourd'hui sont encore de ce modèle), mais aussi l'étude approfondie des phénomènes de surface tels qu'on les rencontre dans le fluage des métaux lors du polissage, dans l'usure des cylindres des moteurs ou dans la physicochimie des lubrifiants. Cependant, si la méthode HEED est restée la plus utilisée, la méthode LEED est venue au premier plan durant la dernière décennie, en particulier grâce à des physiciens comme J.B. Pendry de l'université de Cambridge, secrétaire du sous-comité chargé de l'organisation de la conférence de 1977. Une douzaine au moins d'universités britanniques effectuent actuellement des travaux de recherche en utilisant la méthode HEED.

### La microscopie électronique

On peut schématiquement classer les deux techniques comme suit. La méthode LEED permet l'étude des surfaces par réflexion et la méthode HEED celle des films minces par transmission. Cependant des électrons à haute énergie dirigés sur une surface avec une faible incidence peuvent aussi donner des diagrammes de diffraction par réflexion. La technique d'analyse des surfaces par réflexion d'électrons à haute énergie (RHEED : reflection high-energy electron diffraction) en est un exemple. La figure 1 donne le schéma d'un montage expérimental utilisant la méthode LEED tandis que la figure 2 donne celui d'une caméra basée sur la méthode HEED.

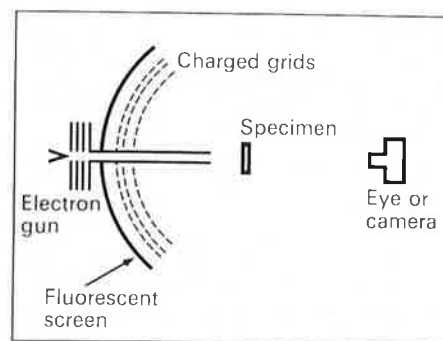


Figure 1. Schéma général d'une caméra LEED. Les grilles chargées électriquement ont pour but de faire transiter tous les électrons dans un espace de champ nul et de repousser tous ceux qui ne sont pas diffusés par réflexion. Ainsi tous les électrons qui atteignent l'écran ont la même énergie.

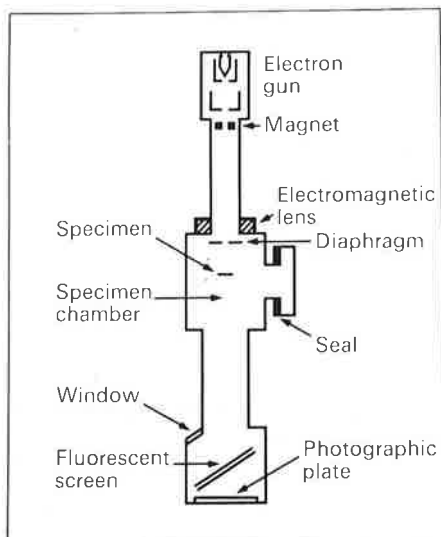


Figure 2. Schéma général d'une caméra HEED.

Ce second schéma est en fait celui d'un microscope électronique. Ainsi les progrès de ces techniques dans les deux ou trois dernières décennies ont conduit à la réalisation des microscopes de un million de volts qui permettent l'étude de films relativement épais. Il est important de remarquer que de tels microscopes peuvent travailler selon la technique HEED classique par suppression d'une ou plusieurs des lentilles magnétiques de focalisation.

La plupart des recherches utilisant cette technique sont actuellement effectuées avec des microscopes électroniques. Signalons encore le récent microscope électronique à balayage (SEM : scanning electron microscope) qui utilise la réflexion des électrons, et enfin, le plus moderne de tous, le microscope à balayage et transmission (STEM : scanning transmission electron microscope) inventé par A.V. Crewe, un savant britannique qui travaille actuellement aux USA. Ces nouveaux développements ont fait l'objet d'une session à la conférence de 1977.

La méthode HEED a maintenant 50 ans et la méthode LEED 15 ans environ. Les améliorations n'ont cessé d'être apportées à l'une et à l'autre dans plusieurs directions. Certains scientifiques ont concentré leurs efforts sur l'amélioration de ces techniques et l'élargissement de leur champ d'application, rendant les appareils plus souples et d'utilisation plus aisée. En Grande-Bretagne, ces recherches ont entraîné une coopération avec des firmes telles que Vacuum Generator ou AEI Scientific. Des spécialistes du vide ont mis au point des soupapes en métal résistant à la chaleur, des joints d'étanchéité en métal tendre, toute une gamme de pompes, des chambres à vide adaptées à diverses expérimentations... etc..., le tout nécessitant un état de propreté extrême. Des dispositifs spéciaux permettent de chauffer les échantillons, de les incliner dans diverses directions ou de les fendre à l'intérieur de la chambre à vide. Toutes ces améliorations ont profondé-

ment modifié le matériel. Thomson et Davisson ne reconnaîtraient pas leur appareil d'origine dans les réalisations actuelles aux chromes étincelants et aux innombrables boutons de commande.

D'autres chercheurs se sont intéressés aux problèmes théoriques posés par les principes mêmes de la diffraction. Il faut cependant reconnaître que cette théorie a peu progressé depuis 1928 malgré des savants comme Pendry qui, à partir d'hypothèses simplificatrices et à l'aide de gros ordinateurs, ont réussi à élucider certains points de la théorie. Avec la méthode HEED les succès ont été relativement plus nombreux qu'avec LEED. Un quart de la conférence de 1977 (deux sessions) était à la théorie de la diffraction dynamique avec la méthode HEED, alors qu'une demi-session seulement était consacrée à la théorie LEED.

De tels théoriciens sont peu nombreux. La plupart des scientifiques considèrent la théorie de la diffraction comme un intéressant outil d'analyse. On peut les ranger en deux groupes. Les premiers explorent la structure atomique des matériaux et des surfaces et améliorent notre connaissance de la structure des cristaux et des dislocations, des réseaux et de leurs modifications, des vibrations de ces réseaux sous l'action de la température, de la structure de la surface des solides et des liquides... etc... Tous ces résultats viennent s'ajouter à nos connaissances fondamentales et sont enregistrés dans des tables de données. Sans intérêt pratique immédiat, elles joueront peut-être plus tard un rôle primordial dans certaines applications importantes comme ce fut déjà le cas pour de nombreux travaux théoriques. Parmi les travaux les plus marquants réalisés à l'aide de la technique HEED, il faut citer la découverte de l'organisation moléculaire de centaines de gaz différents.

Comme on l'a déjà vu, la méthode LEED concerne surtout les surfaces. Ce problème est très mal connu et il intéresse au plus haut point les scientifiques. Le dessus d'une table par exemple semble quelque chose de parfaitement délimité. Il y a d'une part du bois dur et d'autre part de l'air. Mais si nous y regardons de plus près, nous nous apercevons qu'une surface est une chose bien singulière. Chaque matériau est composé d'atomes sous forme de molécules ou de radicaux. Ces molécules ou ces radicaux peuvent être dans un désordre total comme dans un gaz ou un liquide, ou étirés sous forme de longs polymères dans les plastiques, ou encore arrangés géométriquement pour former des cristaux comme dans les métaux. D'autre part chaque atome est composé d'un noyau et d'électrons insécables. On peut alors se demander où finit le solide ou le liquide et où commence le gaz qui les entoure.

En outre, à la température ambiante normale, les réseaux cristallins sont en vibration. C'est le cas des molécules de nombreuses substances, comme la lignine par exemple que l'on trouve dans le bois, ap-

pelé par nous un corps dur. Une surface est aussi quelque chose de dynamique. Les forces qui maintiennent entre eux les atomes d'un solide cessent évidemment d'être en équilibre à la surface de celui-ci. Certains atomes doivent être attirés vers l'intérieur et d'autres repoussés vers l'extérieur. Cette distribution verticale des forces s'exerçant sur les atomes est l'un des problèmes essentiels qui se posent aujourd'hui aux physiciens utilisant les méthodes LEED ou RHEED.

Quel est le mécanisme de l'action chimique de surface ? Quelle est la nature de la liaison entre un matériau et le moule qui le contient ? Les impuretés se situent-elles à des emplacements déterminés ?

Bref, les études sur les surfaces se révèlent passionnantes et dans ce domaine la technique LEED est évidemment très utilisée. Ces études nécessitent des surfaces dans un état de propreté parfait qui n'est pas facile à obtenir. Lorsque l'on scie de l'aluminium par exemple en procédant à l'air libre, chaque nouvelle surface produite par le sciage est dès la fin de l'opération recouverte d'une forte couche d'oxyde qui confère d'ailleurs à ce matériau sa résistance à la corrosion. Une surface parfaitement propre pour l'analyse doit donc être conservée dans un vide très poussé afin de ne pas être contaminée avant la fin de l'opération. Elle doit aussi avoir été préparée « *in situ* » à l'intérieur de la chambre à vide, soit par chauffage et décapage avec des jets d'ions d'un gaz inerte, soit par fendage. D'autres techniques permettent la préparation de films liquides très minces placés entre deux solides. Ces films sont si minces qu'on peut les assimiler à une surface. A ce jour, il n'y a aucune théorie de l'état liquide vraiment satisfaisante et certains des travaux effectués à l'Imperial College of Science and Technology de Londres par P.J. Dobson (organisateur des programmes préliminaires de la conférence) et son équipe portent précisément sur ce point. A Cambridge où fut construit le premier appareil LEED, des études faisant appel à cette technique ont concerné l'adsorption de l'oxygène et de l'hydrogène sulfuré par le molybdène. D'autres recherches faisant cette fois appel à la méthode RHEED ont porté sur les réactions de surface entre le tungstène et l'oxygène. Il faut remarquer que LEED n'est pas la seule technique utilisée pour l'étude des surfaces. Il y en a beaucoup d'autres et il est fréquent aujourd'hui d'utiliser plusieurs d'entre elles avec la même chambre à vide.

Le second groupe de chercheurs rassemble des physiciens, des chimistes et des métallurgistes concernés surtout par les applications pratiques des recherches effectuées à l'aide de la diffraction des électrons. L'activité de surface concerne directement le mécanisme de la corrosion dont l'importance économique est grande. La lubrification par film mince ou par fluide constitue un autre champ d'application. Citons dans cet ordre l'idée de la lubrification des articulations de notre sque-

lette par le liquide synovial. Les semi-conducteurs, plus connus sous le nom de transistors ou de circuits intégrés, sont concernés aussi par l'activité de surface des ions et des électrons et sont étudiés à l'aide de la méthode LEED. La catalyse utilisée à grande échelle par l'industrie chimique constitue encore un autre phé-

nomène de surface dans lequel un catalyseur finement pulvérisé accélère des milliers ou des millions de fois les réactions chimiques, les rendant ainsi plus économiques. Enfin la surface du diamant lui-même est concernée, celui-ci pouvant servir de substrat à des dispositifs semi-conducteurs, cette surface ne devant pas

être considérée comme celle d'un cristal de carbone pur, mais plutôt comme une couche de graphite. On pourrait encore citer de nombreux exemples d'applications pratiques importantes basées sur des travaux théoriques qui semblaient a priori présenter assez peu d'intérêt en laboratoire.