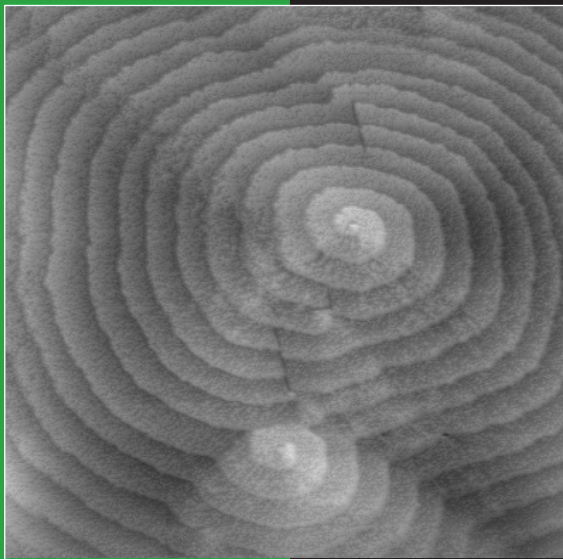


PHYSIQUE

Stéphane ANDRIEU - Pierre MÜLLER

# Les surfaces solides : concepts et méthodes



SAVOIRS ACTUELS

 CNRS EDITIONS

  
EDP  
SCIENCES



Stéphane Andrieu et Pierre Müller

# Les surfaces solides : concepts et méthodes

S A V O I R S    A C T U E L S

---

EDP Sciences/CNRS ÉDITIONS

*Illustration de couverture* : Observation par AFM en solution de la face (001) d'un cristal de protéine ( $\alpha$ -amylase). Noter l'interaction de deux spirales de croissance éloignées (hauteur des marches générées 5 nm). (Figure obtenue par le groupe solution du CRMCN, S. Veessler et J.P. Astier.)

© **2005, EDP Sciences**, 17, avenue du Hoggar, BP 112, Parc d'activités de Courtabœuf, 91944 Les Ulis Cedex A  
et  
**CNRS ÉDITIONS**, 15, rue Malebranche, 75005 Paris.

Tous droits de traduction, d'adaptation et de reproduction par tous procédés réservés pour tous pays. Toute reproduction ou représentation intégrale ou partielle, par quelque procédé que ce soit, des pages publiées dans le présent ouvrage, faite sans l'autorisation de l'éditeur est illicite et constitue une contrefaçon. Seules sont autorisées, d'une part, les reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective, et d'autre part, les courtes citations justifiées par le caractère scientifique ou d'information de l'œuvre dans laquelle elles sont incorporées (art. L. 122-4, L. 122-5 et L. 335-2 du Code de la propriété intellectuelle). Des photocopies payantes peuvent être réalisées avec l'accord de l'éditeur. S'adresser au : Centre français d'exploitation du droit de copie, 3, rue Hautefeuille, 75006 Paris. Tél. : 01 43 26 95 35.

**ISBN** EDP Sciences 2-86883-773-5

**ISBN** CNRS ÉDITIONS 2-271-06305-1

# Table des matières

Avant-propos	xi
Introduction	xvii
<b>I Le concept de surface</b>	<b>1</b>
<b>1 Description thermodynamique d'une surface</b>	<b>5</b>
1.1 Cas des fluides : travail de création de surface . . . . .	6
1.1.1 Travail mécanique en présence d'une interface : expression du 1 <sup>er</sup> principe . . . . .	6
1.1.2 Du système réel à sa modélisation : définition des grandeurs d'excès . . . . .	8
1.1.3 Travail de création de surface vu comme une grandeur d'excès . . . . .	11
1.2 Cas des solides cristallisés . . . . .	15
1.2.1 Anisotropie cristalline et travail de déformation de surface (surface plane) . . . . .	15
1.2.2 Les tenseurs de contraintes de surface et de déformation de surface vus comme des grandeurs d'excès . . . . .	18
1.2.3 Éléments de thermodynamique des surfaces cristallines	21
1.3 Détermination expérimentale et théorique de $\gamma$ et $s$ . . . . .	24
1.3.1 Mesure de $\gamma$ pour un liquide . . . . .	24
1.3.2 Mesure de $\gamma$ pour un cristal . . . . .	28
1.3.3 Mesure de $\tilde{s}$ pour une surface cristalline . . . . .	32
1.3.4 Détermination théorique des énergies de surface . . . . .	34
<b>2 Description macroscopique d'une surface cristalline</b>	<b>43</b>
2.1 Classification des surfaces . . . . .	43
2.1.1 Travail de création d'une face vicinale . . . . .	44
2.1.2 Énergie de surface d'une face K et notion de stabilité de surface . . . . .	49

2.1.3	Énergie de surface d'une face F et extension d'une facette plane sur la forme d'équilibre . . . . .	50
2.2	Évolution d'une surface avec la température . . . . .	52
2.2.1	Transition rugueuse d'une face plane . . . . .	53
2.2.2	Transition rugueuse d'une face vicinale . . . . .	59
2.2.3	Observation de la transition rugueuse . . . . .	62
2.3	Fusion de surface . . . . .	64
2.3.1	Variation d'énergie libre pendant le processus de fusion	64
2.3.2	Travail de création de surface et effet de taille . . . . .	66
2.3.3	Fusion de surface . . . . .	67
<b>3</b>	<b>Structure atomique des surfaces cristallines</b>	<b>71</b>
3.1	Groupes ponctuels et groupes d'espace de surface . . . . .	71
3.2	Relaxation et reconstructions de surface . . . . .	74
3.2.1	Notations utilisées . . . . .	76
3.2.2	Exemple de la reconstruction $7 \times 7$ de Si(111) . . . . .	79
3.3	Formations de domaines de surface . . . . .	80
	<b>Problèmes et exercices</b>	<b>85</b>
<b>II</b>	<b>Propriétés des surfaces</b>	<b>95</b>
<b>1</b>	<b>Propriétés vibrationnelles</b>	<b>99</b>
1.1	Introduction . . . . .	99
1.2	Vibrations cristallines d'une chaîne linéaire diatomique de longueur finie . . . . .	100
1.2.1	Cas de la chaîne infinie . . . . .	100
1.2.2	Cas de la chaîne diatomique semi-infinie . . . . .	102
1.3	Cas des cristaux tridimensionnels . . . . .	105
1.4	Propriétés thermiques de surface . . . . .	108
<b>2</b>	<b>Structure électronique d'une surface</b>	<b>109</b>
2.1	Densité électronique près d'une surface et travail de sortie . . .	110
2.1.1	Modèle des électrons libres . . . . .	110
2.1.2	Approche de Lang et Kohn . . . . .	117
2.2	États électroniques de surface . . . . .	120
2.2.1	Méthode des électrons presque libres . . . . .	120
2.2.2	Méthode des liaisons fortes . . . . .	122
2.3	Magnétisme de surface . . . . .	125
2.3.1	Aperçu qualitatif du magnétisme de la matière . . . . .	125
2.3.2	Influence de la surface . . . . .	127

<b>3</b>	<b>Propriétés optiques</b>	<b>131</b>
3.1	Introduction : limites de l'approche classique . . . . .	131
3.2	Au-delà de la discontinuité d'indice : modèle macroscopique de Drude . . . . .	135
3.3	Approche microscopique et non localité . . . . .	138
3.3.1	Expression asymptotique des champs . . . . .	139
3.3.2	Description de la couche de surface . . . . .	140
3.3.3	Discussion . . . . .	142
3.3.4	Calcul de la fonction diélectrique . . . . .	144
3.4	Plasmons de surface . . . . .	145
3.4.1	Approche classique . . . . .	145
3.4.2	Au-delà de l'approche classique . . . . .	148
<b>4</b>	<b>Composition chimique de surface d'un alliage</b>	<b>149</b>
4.1	Phénomène de ségrégation . . . . .	149
4.2	Description élémentaire de la ségrégation de surface . . . . .	150
4.2.1	Minimisation de l'énergie libre . . . . .	150
4.2.2	Expression de l'énergie libre . . . . .	151
4.2.3	Calcul des concentrations d'équilibre . . . . .	152
4.3	Discussion . . . . .	153
	<b>Problèmes et exercices</b>	<b>159</b>
<b>III</b>	<b>Les moyens de caractérisation courants</b>	<b>165</b>
<b>1</b>	<b>Surface propre et environnement ultra-vide</b>	<b>169</b>
<b>2</b>	<b>La spectroscopie Auger</b>	<b>173</b>
2.1	Principe général . . . . .	173
2.2	Instrumentation : sources, détecteurs, modes de détection . . .	175
2.2.1	Sources . . . . .	175
2.2.2	Détection . . . . .	176
2.3	Utilisation quantitative : volume détecté, quantités relatives . .	179
2.3.1	Volume détecté . . . . .	180
2.3.2	Détermination de la quantité relative de surface . . . . .	181
2.3.3	Quelques questions pratiques . . . . .	187
<b>3</b>	<b>La spectroscopie de photoélectrons excités par rayons X : l'XPS</b>	<b>191</b>
3.1	Principe général . . . . .	191
3.2	Physique des processus d'excitation . . . . .	192
3.3	Instrumentation . . . . .	194
3.3.1	Les sources . . . . .	194
3.3.2	Influence du travail de sortie du détecteur . . . . .	195

3.4	Mesure quantitative . . . . .	197
3.4.1	Niveaux de cœur (XPS) . . . . .	197
3.4.2	Niveaux de valence (UPS) . . . . .	198
3.4.3	États de surface . . . . .	199
<b>4</b>	<b>Techniques de diffraction de surface LEED et RHEED</b>	<b>203</b>
4.1	Principe . . . . .	203
4.2	Diffraction sur une surface bidimensionnelle : approche simplifiée . . . . .	204
4.3	Grandeurs caractéristiques . . . . .	206
4.3.1	Longueur d'onde . . . . .	206
4.3.2	Écarts entre points de diffraction . . . . .	207
4.3.3	Profondeur de pénétration . . . . .	208
4.3.4	Cohérence du faisceau d'électrons . . . . .	209
4.4	Instrumentation et image de diffraction en LEED . . . . .	210
4.5	Instrumentation et image de diffraction en RHEED . . . . .	212
4.5.1	Image RHEED et imperfections du système . . . . .	212
4.5.2	Construction du réseau à partir des images RHEED . . . . .	214
4.5.3	Cas des surstructures . . . . .	216
4.5.4	Influence de la morphologie de la surface . . . . .	219
<b>5</b>	<b>Techniques de microscopie de surface</b>	<b>221</b>
5.1	Techniques dérivées de la microscopie électronique classique . . . . .	221
5.1.1	Rappels de microscopie électronique . . . . .	221
5.1.2	Microscopie en réflexion (REM) . . . . .	223
5.1.3	Microscopie à faible énergie (LEEM) . . . . .	225
5.1.4	Conclusion partielle . . . . .	226
5.2	Microscopies à champ proche . . . . .	227
5.2.1	Principe . . . . .	227
5.2.2	Microscopie STM . . . . .	229
5.2.3	Microscopie AFM . . . . .	235
<b>6</b>	<b>Étude expérimentale des propriétés optiques de surface</b>	<b>239</b>
6.1	Méthodes sensibles à la surface : réflectométrie et ellipsométrie . . . . .	239
6.1.1	Réflectométrie . . . . .	239
6.1.2	Ellipsométrie . . . . .	240
6.2	Vraies méthodes de surface : réflectance anisotrope et génération de fréquence somme . . . . .	243
6.2.1	Génération de fréquence somme . . . . .	243
6.2.2	Réflectance anisotrope . . . . .	245
	<b>Problèmes et exercices</b>	<b>249</b>



<b>IV</b>	<b>Surface et rayonnement synchrotron</b>	<b>259</b>
<b>1</b>	<b>Principe du rayonnement synchrotron</b>	<b>263</b>
1.1	Idées de base . . . . .	263
1.2	Émission de rayonnement par une particule chargée . . . . .	264
1.3	Caractéristiques du rayonnement synchrotron . . . . .	265
<b>2</b>	<b>Interaction rayonnement – matière</b>	<b>271</b>
2.1	Hamiltonien d'un système photons + particules . . . . .	271
2.1.1	Expression générale et signification physique . . . . .	271
2.1.2	Ordre de grandeur de l'interaction, résonance . . . . .	273
2.1.3	Approximation dipolaire électrique . . . . .	275
2.2	Probabilité de transition, sections efficaces, diffusion . . . . .	275
2.2.1	Règle d'or de Fermi . . . . .	275
2.2.2	Section efficace d'absorption . . . . .	277
2.2.3	Section efficace de diffusion élastique : diffraction . . . . .	277
2.3	Transitions dipolaires et règles de sélection . . . . .	282
<b>3</b>	<b>Absorption d'un rayonnement et surface</b>	<b>285</b>
3.1	L'EXAFS . . . . .	285
3.1.1	Principe . . . . .	285
3.1.2	Formalisme de l'EXAFS en diffusion simple . . . . .	290
3.1.3	Traitement des données . . . . .	293
3.1.4	EXAFS en diffusion multiple . . . . .	295
3.1.5	La polarisation : un atout supplémentaire . . . . .	299
3.2	Le dichroïsme magnétique circulaire . . . . .	302
3.2.1	Principe et description . . . . .	302
3.2.2	Modèle dit en deux étapes . . . . .	304
3.2.3	Exploitation des données expérimentales . . . . .	305
3.2.4	Intérêts de la technique . . . . .	308
<b>4</b>	<b>Diffraction des rayonnements par une surface</b>	<b>311</b>
4.1	La diffraction de surface . . . . .	311
4.1.1	Intensité diffractée : tiges de troncature . . . . .	311
4.1.2	Sensibilité à la surface . . . . .	315
4.1.3	Comparaison avec la diffraction d'électrons . . . . .	319
4.2	Le DAFS : structure fine de diffusion anormale . . . . .	320
4.2.1	Principe et formulation . . . . .	320
4.2.2	Exemples d'application . . . . .	322
	<b>Problèmes et exercices</b>	<b>327</b>

## V Adsorption sur une surface 335

### 1 Classification des interactions adsorbat/surface 339

- 1.1 Description qualitative : coefficient de collage, physisorption, chimisorption . . . . . 339
- 1.2 Formalisme de la physisorption . . . . . 341
  - 1.2.1 Attraction de Van der Waals entre dipôles . . . . . 341
  - 1.2.2 Attraction Van der Waals par une surface . . . . . 342
  - 1.2.3 Interaction atome surface : généralisation . . . . . 343
- 1.3 Formalisme de la chimisorption . . . . . 343
- 1.4 Physisorption ou chimisorption ? . . . . . 346

### 2 La référence : le cristal en équilibre avec sa vapeur 347

- 2.1 Potentiel chimique d'un gaz monoatomique parfait . . . . . 348
- 2.2 Potentiel chimique d'un cristal d'Einstein . . . . . 349
- 2.3 Pression de vapeur saturante, sur- et sous-saturation . . . . . 349
- 2.4 Modèle proches voisins et notion de pas répétable . . . . . 350

### 3 La surface en présence d'une vapeur étrangère : phases 2D 353

- 3.1 Cas de l'adsorption . . . . . 353
  - 3.1.1 Caractéristiques du flux adsorbé . . . . . 354
  - 3.1.2 Diffusion de surface et sites de nucléation . . . . . 355
  - 3.1.3 Structure de la couche adsorbée : (dé-)localisation, (in-)commensurabilité . . . . . 358
- 3.2 Description de la désorption . . . . . 363
  - 3.2.1 Énergie de désorption . . . . . 363
  - 3.2.2 Exemples de cinétiques de désorption . . . . . 364
  - 3.2.3 Caractéristiques du flux désorbé . . . . . 367
- 3.3 Isothermes d'adsorption et phases 2D . . . . . 372
  - 3.3.1 Équilibre de phases bidimensionnelles . . . . . 372
  - 3.3.2 Conditions de stabilité de la couche adsorbée . . . . . 377
  - 3.3.3 Adsorption en multicouches . . . . . 379
- 3.4 Transitions de phases bidimensionnelles . . . . . 381
  - 3.4.1 Diagramme de phase 2D . . . . . 381
  - 3.4.2 Effets du substrat . . . . . 383
  - 3.4.3 Transition 2D  $\rightarrow$  3D . . . . . 384

## Problèmes et exercices 391

## VI Introduction à la croissance cristalline 401

### 1 Mécanismes de croissance sur une surface 405

- 1.1 Notion de sursaturation . . . . . 405
- 1.2 Croissance d'une face K . . . . . 406

1.3	Croissance limitée par la cinétique de diffusion :	
	cas d'une face S . . . . .	407
1.3.1	Distance parcourue par un adatome à la surface . . . . .	407
1.3.2	Cinétique d'incorporation dans un gradin rectiligne . . . . .	408
1.3.3	Instabilités de croissance des faces S . . . . .	411
1.4	Croissance limitée par la nucléation 2D :	
	cas d'une face F parfaite . . . . .	413
1.5	Croissance d'une face F réelle :	
	effet des dislocations émergentes . . . . .	415
1.6	Remarques . . . . .	418
<b>2</b>	<b>Croissance épitaxiale</b>	<b>421</b>
2.1	Le concept d'épitaxie . . . . .	421
2.2	Approche énergétique des modes de croissance . . . . .	424
2.2.1	Cas sans élasticité . . . . .	424
2.2.2	Cas avec élasticité . . . . .	431
2.3	Transition 2D/3D cinétique . . . . .	442
2.3.1	Modèle de croissance . . . . .	442
2.3.2	Détermination des modes de croissance :	
	les oscillations de RHEED . . . . .	445
	<b>Problèmes et exercices</b>	<b>453</b>
<b>VII</b>	<b>Introduction à l'auto-organisation</b>	
	<b>et application à la croissance</b>	
	<b>de nanostructures</b>	<b>465</b>
<b>1</b>	<b>Élasticité comme moteur de l'auto-organisation de surface</b>	<b>469</b>
1.1	Description du mécanisme . . . . .	469
1.2	Modèle à une dimension . . . . .	470
1.2.1	Expression de la période . . . . .	470
1.2.2	Exemples expérimentaux . . . . .	472
1.3	Vers un modèle à deux dimensions . . . . .	474
1.4	Utilisation des surfaces auto-organisées en croissance cristalline	476
<b>2</b>	<b>La relaxation plastique comme moteur de la croissance</b>	
	<b>organisée</b>	<b>479</b>
	<b>Appendice A : Élasticité</b>	<b>483</b>
	<b>Appendice B : Règle d'or de Fermi</b>	<b>493</b>
	<b>Appendice C : Méthode des phases</b>	<b>497</b>

<b>Appendice D : Calculs des amplitudes en EXAFS</b>	<b>499</b>
<b>Appendice E : Surfaces quasi-cristallines</b>	<b>503</b>
<b>Notations utilisées</b>	<b>507</b>

# Avant-propos

L'IDÉE DE RÉDIGER UN OUVRAGE esquissant un panorama de la physique des surfaces nous a été soufflée par nos étudiants et encouragée par le GdR Relax. La physique des surfaces a en effet dans ces dernières décennies su acquérir le statut de branche à part entière de la physique. Les concepts sont importants (et pas toujours évidents à appréhender), des techniques d'analyse dédiées ont été développées et les propriétés spécifiques des surfaces commencent à être utilisées pour fabriquer des composants optiques, électroniques ou mécaniques aux propriétés particulières. Ceci est d'autant plus important que la miniaturisation sans cesse accrue des composants de l'électronique (nano-structures, puits quantiques, fils quantiques...), de la mécanique (micro ou nanomoteurs) ou l'étude des propriétés catalytiques confèrent une importance grandissante aux effets de surface. La fabrication de structures de taille nanométrique en modelant une surface par des faisceaux d'ions (approche dite *top-down*) ou en fabriquant une structure atome par atome (approche dite *bottom-up*) procède de techniques de physique des surfaces. L'auto-organisation spontanée de nanostructures de surface sur des échelles micrométriques relève de la thermodynamique des surfaces et de leurs propriétés de croissance.

Ce livre vient en complément d'autres ouvrages déjà publiés. Citons tout d'abord le livre édité par Robertson et Gjostein en 1962 [1] qui est parmi les premiers livres dédiés aux surfaces et qui rassemble des écrits de plusieurs scientifiques de l'époque. Nous pensons également aux excellents ouvrages de Lannoo et Friedel [2] ou de Desjonquères et Spanjaard [3] essentiellement consacrés à l'étude théorique des surfaces (souvent à un niveau plus élevé que celui de cet ouvrage), de Woodruff et Delchar [4] sur les méthodes d'analyse des surfaces, ceux de Mutaftshiev [5], de Markov [6] ou de Villain et Pimpinelli [7] dédiés à l'étude des mécanismes de croissance cristalline (de l'approche atomistique [5] à une approche plus mésoscopique [7]), celui de Venables [8] plus centré sur l'étude des films minces ou celui de Cornet et Deville [9] plus spécifiquement dédié aux ingénieurs. La référence en physique des surfaces est restée pendant longtemps l'unique ouvrage de Zangwill [10], mais la rédaction d'un nouvel ouvrage, qui de plus est en français, nous semblait nécessaire.

Nous avons souhaité écrire un ouvrage relativement complet abordant à la fois les concepts fondamentaux, les propriétés de surface, les méthodes d'analyse de surface et le processus d'échange entre une surface et son environnement. À cette fin, le livre est composé de sept parties relativement indépendantes. Un effort particulier a été porté aux exercices à la fin de chaque partie. Leur intérêt est double : d'une part, ils ont été choisis pour permettre au lecteur une analyse détaillée du cours, pour l'aider à comprendre des notions parfois difficiles. D'autre part, ils permettent de compléter le texte du livre en abordant des sujets importants mais à peine effleurés dans le corps du texte. La recherche des solutions (guidée par des énoncés assez détaillés et parfois le renvoi à des articles originaux) est donc vivement conseillée au lecteur. Le niveau de difficulté des exercices est indiqué par des astérisques : \* sans grande difficulté, \*\* difficulté moyenne, \*\*\* difficile. Il est volontairement varié, allant du petit exercice portant sur une notion simple mais pédagogique, jusqu'au problème parfois complexe qui, comme nous l'espérons, devrait encourager le lecteur à réfléchir plus longuement que dans le cadre d'un examen et à s'aider de moyens extérieurs (livres, articles, internet...). Les solutions aux exercices ne sont pas incluses mais toutes les expressions analytiques à établir sont données dans les énoncés. Concernant la bibliographie, qui ne peut être exhaustive dans un tel ouvrage, nous avons volontairement limité les citations aux articles originaux et à des articles de revue récents. Enfin insistons sur le fait que tout au long de l'ouvrage nous avons privilégié l'approche analytique, moyennant quelques hypothèses parfois restrictives, à des résultats de simulation, certes plus modernes dans leur esprit et souvent spectaculaires, mais n'aidant pas forcément à acquérir le sens physique du problème étudié. Que l'on ne s'y trompe cependant pas, la simulation est devenue un outil majeur de la physique en général et de la physique des surfaces en particulier. L'étude analytique permet généralement de bien comprendre la physique sous-jacente, mais l'étude complète d'un système particulier nécessite de plus en plus le recours à des études numériques poussées.

**La première partie** est consacrée au concept de surface. Deux approches sont privilégiées, l'approche thermodynamique permettant de définir les grandeurs de surface comme des grandeurs d'excès au sens de Gibbs et l'approche structurale permettant l'introduction de la cristallographie de surface. Dans l'approche thermodynamique nous avons, contrairement à la plupart des ouvrages antérieurs, consacré une large part à l'étude des propriétés élastiques de surface. De la même façon, nous avons tenu à décrire l'évolution thermique d'une surface depuis la transition rugueuse jusqu'à la fusion de surface en insistant sur leur influence sur la forme d'équilibre des petits cristaux. La partie consacrée à l'étude de la structure cristallographique de surface est quant à elle plus classique.

**La deuxième partie** de l'ouvrage concerne l'étude, non exhaustive, de certaines propriétés de surface. Les propriétés vibrationnelles de surface nous

servent d'introduction générale à la notion d'états de surface. Elles sont donc peu développées et concernent essentiellement des modèles à une dimension. Comme les propriétés électroniques des surfaces sont traitées de façon détaillée dans l'excellent ouvrage de Desjonquères et Spanjaard, nous aurions pu ne pas développer ce thème et renvoyer le lecteur à ce livre. Cependant, il semblait nécessaire dans un livre sur les surfaces d'aborder des notions clés telles que le travail de sortie ou l'existence d'états de surface. Ces propriétés électroniques importantes sont donc tout de même traitées. Nous renvoyons bien sur le lecteur désireux d'aller plus loin à des ouvrages plus spécialisés. Nous avons profité de l'étude des propriétés optiques pour insister sur le fait que la surface d'un solide est en fait une couche inhomogène d'épaisseur finie permettant de passer graduellement du volume du solide à son environnement (dans ce cas le vide). Nous avons, dans ce chapitre, privilégié l'introduction aux notions complexes que sont les notions de non localité des champs plutôt qu'une description exhaustive des propriétés optiques de surface. Nous abordons enfin le problème de la composition chimique de la surface d'un alliage et les problèmes de ségrégation.

**La troisième partie** traite des moyens de caractérisation courants (c'est-à-dire disponibles dans tous les laboratoires étudiant les surfaces) tels que la spectrométrie Auger, la spectroscopie de photoélectrons excités par rayons X ou les techniques de diffraction électronique de surface. Dans tous les cas, l'accent est porté sur les propriétés d'excitation, d'émission et de détection ainsi que sur la manière d'exploiter les résultats. Les techniques de microscopie électronique en incidence rasante ou à faible énergie sont également extrêmement importantes pour l'étude dynamique des surfaces. Bien que seuls quelques laboratoires au monde possèdent des microscopes électroniques en réflexion (REM) ou à électrons lents (LEEM), leur importance en science des surfaces nous a conduits à consacrer quelques pages à ces techniques. Nous ne pouvions poursuivre sans décrire la révolution introduite par l'apparition des microscopies à champ proche (et notamment de la microscopie par effet tunnel) permettant d'imager la densité électronique de surface et par là même d'appréhender la structure atomique de surface dans l'espace réel ! Nous terminons cette partie par la description de quelques méthodes optiques d'analyse de surface.

En complément de la partie précédente, **la quatrième partie** est consacrée à l'étude des moyens de caractérisation nécessitant l'utilisation du rayonnement synchrotron. Ce rayonnement, caractérisé par une grande cohérence et une grande brillance sur une grande gamme d'énergie, offre la sélectivité chimique d'une part et permet d'autre part des mesures d'une qualité inégalée sur des quantités de matière faibles. Un tel outil est donc particulièrement intéressant pour l'étude des surfaces. Après une rapide introduction au rayonnement synchrotron, nous présentons un formalisme dépouillé permettant d'introduire les mécanismes de diffusion et d'absorption. Le cas de l'absorption est illustré

en détaillant les techniques d'analyse des oscillations après le seuil d'absorption (EXAFS) et du dichroïsme magnétique circulaire. Le cas de la diffusion est traité en présentant la diffraction de surface par les rayons X ainsi que l'utilisation de l'effet anomal (DAFS). À chaque fois, nous avons fait un effort pour donner une approche analytique aussi simple que possible des théories permettant d'interpréter les résultats expérimentaux.

La surface d'un corps étant le lieu des échanges entre le corps et le milieu extérieur, il est impossible d'écrire un ouvrage sur les surfaces sans aborder l'étude des propriétés d'adsorption sur une surface. Dans la **cinquième partie** de ce livre, nous avons concentré notre propos sur la description des paramètres permettant de décrire les mécanismes d'adsorption et de désorption avant d'aborder les propriétés d'équilibre. Nous nous sommes volontairement attachés à décrire les phénomènes dans un langage simple en utilisant notamment un modèle en proches voisins. Les résultats ainsi obtenus ont le mérite de pouvoir être facilement discutés et d'aider le lecteur à acquérir un certain sens physique. Ils sont cependant facilement généralisables.

**La sixième partie** de l'ouvrage est consacrée aux mécanismes élémentaires de croissance cristalline sur une surface. Des ouvrages spécialisés existent sur le sujet, notre objectif ici est donc essentiellement d'aborder les problèmes de croissance sur une surface plane et en particulier les mécanismes de croissance d'un cristal sur un substrat étranger. En outre, le point de vue atomistique de la croissance n'est pas développé au-delà de la théorie de Burton, Cabrera et Frank (théorie BCF). Ces phénomènes de croissance nous conduisent naturellement à nous focaliser sur ce que l'on appelle depuis Royer l'épitaxie et dont l'utilité pour fabriquer des composants électroniques par exemple, n'est plus à démontrer. Cependant, dans la plupart des ouvrages consacrés au sujet, l'effet des contraintes élastiques sur les propriétés de croissance n'est pas ou peu abordée. Nous avons ici pris le parti inverse en insistant sur les effets élastiques particulièrement étudiés dans les laboratoires ces dernières années. Une fois de plus nous avons privilégié une approche analytique fondée sur des modèles simples.

Enfin, dans le chapitre de **conclusion**, nous abordons l'utilisation récente (moins d'une dizaine d'années) des contraintes élastiques pour aider la nature à fabriquer de façon spontanée des structures de taille nanométrique organisées sur de grandes échelles. Les résultats ainsi obtenus, qui parfois ne font que remettre au goût du jour des phénomènes reconnus quelques décennies plus tôt, sont souvent spectaculaires.

Bien évidemment nous n'aurions jamais pu écrire un tel ouvrage sans avoir bénéficié tout au long de nos travaux de recherche des connaissances d'un certain nombre de nos collègues : R. Kern, G. Tréglia, A. Saül, J.J. Métois, L. Lapena, B. Croset, S. Rousset, L. Turban, G. Krill, Y. Fagot-Révrur,



M. Picuch, A. Thomy. . . Qu'ils soient tous remerciés et plus particulièrement le premier d'entre eux.

## Bibliographie

- [1] *Metals surfaces: structure, energetics and kinetics*, édité par American Society of Metals, Metals Park Ohio, W. Robertson and N. Gjostein, 1962
- [2] M. Lannoo, P. Friedel, *Atomic and electronic structure of surfaces: theoretical foundations*, Springer Series in Surface Sciences, Springer Verlag, 1991
- [3] M.C. Desjonquères, D. Spanjaard, *Concepts in surface physics*, Second edition, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 1996
- [4] D. Woodruff, T. Delchar, *Modern Techniques of surface science*, Cambridge Solid State Sciences Series, Cambridge University Press, 1986
- [5] B. Mutaftschiev, *The atomistic nature of crystal growth*, Materials Science, Springer Verlag, 2001
- [6] I. Markov, *Crystal growth for beginners: fundamentals of nucleation, crystal growth and epitaxy*, World Scientific, 1995
- [7] J. Villain, A. Pimpinelli, *Physique de la croissance cristalline*, Aléa Saclay, Eyrolles, 1995
- [8] J. Venables, *Introduction to Surface and thin film processes*, Cambridge University Press, 2000
- [9] A. Cornet, J.P. Deville, *Physique et ingénierie des surfaces*, Monographie de matériologie, EDP Sciences (dir J. Philibert), 1998
- [10] A. Zangwill, *Physics at surfaces*, Cambridge University Press, 1988



# Introduction

LA SCIENCE DES MATÉRIAUX est indissociable de l'histoire de l'humanité à tel point que certaines périodes ont reçu le nom des matériaux alors utilisés (âge de la pierre taillée, néolithique ou âge de la céramique, âge du bronze, âge du fer. . . ). La surface de ces matériaux a toujours fait l'objet d'une attention particulière, le rendu extérieur (brillance, poli. . . ) dépendant des propriétés optiques de la surface. Le développement de la science des matériaux et plus particulièrement de la physique de l'état condensé a conduit les physiciens et chimistes à comprendre que les propriétés d'un matériau dépendaient étroitement de sa structure (défauts compris). Le nombre d'atomes situés à la surface d'un matériau étant faible par rapport au nombre d'atomes de volume on pourrait penser que les effets de la surface sur les propriétés d'un matériau sont généralement négligeables. Ce n'est pas le cas pour au moins trois raisons :

1. La surface d'un matériau est le lieu d'échange entre le matériau considéré et son environnement (on ne peut donc pas la négliger!).
2. Du fait de la rupture de symétrie de translation due à la présence d'une surface, la structure atomique ou électronique de surface doit différer de celle du volume sous-jacent. Les propriétés de surface n'ont donc aucune raison d'être *a priori* identiques à celles du volume sous-jacent !
3. La course vers la réalisation de structures ou composants de taille nanométrique confère aux propriétés de surface une importance grandissante : pour un matériau de  $1 \text{ cm}^3$  le rapport nombre d'atomes de surface/nombre d'atomes de volume est environ  $10^{-8}$  ; pour une structure constituée de  $10^3$  atomes, il devient de l'ordre de  $1/2$  !

L'histoire de la physique des surfaces peut être caricaturée en six grandes périodes, que nous nous proposons de décrire succinctement.

## 1<sup>ère</sup> période : Réalisation de l'importance des surfaces en physique

Les premières études de surface sont toutes plus ou moins reliées à l'étude des phénomènes capillaires. Léonard de Vinci constate dès 1500 qu'un liquide

s'élève spontanément dans un tube capillaire mais ce n'est qu'au début du XIX<sup>e</sup> siècle que des physiciens tels que Young en 1805 ou Laplace en 1806 mettent en place les bases physiques de la capillarité fondées sur la notion d'énergie de surface. Par la suite, Gauss (1830) définit la notion de surface d'un solide et Faraday (1833) met en évidence le phénomène de fusion de surface. En 1887, Lord Rayleigh démontre l'existence d'ondes élastiques de surface et en 1891, Drude montre que du point de vue optique il existe à la surface d'un matériau une couche de transition d'épaisseur atomique.

## **2<sup>e</sup> période : Thermodynamique et structure des surfaces, définition des concepts**

Ce n'est qu'à la fin du XIX<sup>e</sup> siècle et au début du XX<sup>e</sup> siècle que sont introduites de façon rigoureuse les propriétés thermodynamiques de surface par Gibbs (1877) et que l'on comprend que la forme d'équilibre d'un petit objet est une image de l'anisotropie de son énergie de surface (Wulff, 1901). Par ailleurs, les premières expériences de diffraction d'électrons mettent en évidence la structure cristallographique des surfaces en présence d'une adsorption étrangère (Davisson et Germer, 1927), adsorption dont les propriétés thermodynamiques sont mises en évidence par Langmuir et Blodgett dans les années 1927 à 1930. Les premiers jets moléculaires sont mis au point par Wood et Knudsen (1915) puis Dunoyer (1919). La notion d'états de surface est définie dans les années 1940 par Bardeen dans le cas du germanium.

## **3<sup>e</sup> période : Surface et croissance, définition des concepts**

La surface étant le lieu privilégié de la croissance d'un cristal, les mécanismes de croissance cristalline sont rapidement reconnus comme liés aux propriétés de surface. Les travaux pionniers de Stranski ou de Volmer dans les années 1928 à 1940 permettent en 1950 à Burton, Cabrera et Frank de décrire les mécanismes de croissance des différents types de faces cristallines. C'est également dans les années 1950 à 1960 que sont développés les travaux de Herring ou Mullins sur les notions de potentiel chimique de surface.

## **4<sup>e</sup> période : La révolution, l'invention de l'ultra-vide**

La mise en évidence de l'adsorption sur une surface étrangère avait souligné la nécessité de disposer de surfaces propres et stables dans le temps, pour comprendre leurs propriétés. Les premiers travaux de Langmuir sur les surfaces liquides nécessitaient de nettoyer périodiquement leur surface avec un buvard pour ôter les impuretés qui s'y accumulaient. Dans le cas des surfaces de verre, Adams expliquait même en 1830 comment les nettoyer avec... une feuille d'artichaut ! Ce n'est que dans les années 1960 que furent mises au point les premières techniques de contrôle (et surtout de mesure) de vide de l'ordre de  $10^{-10}$  torr permettant de disposer de surfaces propres et le restant pendant

toute la durée de l'expérience. C'est à la même époque que commencèrent à se développer des moyens de calcul numérique qui serviront de support à toutes les sciences.

Le fait d'être capable de préparer des surfaces propres de façon reproductibles conférait à la physique des surfaces une nouvelle dimension. C'est dans les années 1960-1970 que se développe également l'étude des propriétés électroniques (Kohn et Sham, 1965) ou dynamiques (Maraduddin, Wallis... ) des surfaces.

L'acte officiel de naissance de la physique des surfaces est vraisemblablement la création en 1964 du journal *Surface Science* puis en 1967 du *Journal of Crystal Growth*.

## 5<sup>e</sup> période : Le développement des sondes de surface

Dans les années 1970 apparaissent les premières méthodes d'analyse de surface développées initialement par Siegbahn (spectroscopie X, 1960), Brundle (spectroscopie électronique, 1974), Harris, Weber et Peria, Palmberg et Rhodin (spectroscopie Auger, 1974), Propst (spectroscopie de perte d'énergie, 1967)... C'est également à cette époque que se développent les méthodes d'étude des structures de surface par diffraction d'électrons (RHEED et LEED) (Lander, 1962), diffraction X en incidence rasante, donnant une image du réseau réciproque de la surface. C'est également en 1970 qu'à Cambridge puis Boston apparaissent les premières études par synchrotron. L'utilisation combinée de jets moléculaires et de méthodes de préparation, d'analyse et de contrôle des surfaces permettront le développement des méthodes dites d'épitaxie par jets moléculaires, techniques largement répandues dans les laboratoires, principalement pour des applications en microélectronique.

## 6<sup>e</sup> période : La révolution de la résolution atomique

Les premiers efforts de visualisation dans l'espace direct de la structure atomique de surface remontent à Erwin Müller dans les années 1940 à 1950 avec le microscope à effet de champ. Mais la vraie révolution eut lieu dans les années 1980 avec l'invention par Binnig et Rohrer (1982) de la microscopie par effet tunnel (STM) permettant de « visualiser » les atomes (en fait la densité électronique de surface). Diverses microscopies dites à champ proche vont alors se développer. Le STM permettra même au début des années 1990 de manipuler les atomes et ainsi de construire atome par atome des structures de taille nanométrique.

Bien qu'il soit difficile de prédire l'avenir d'une discipline, il semble que la physique des surfaces arrive maintenant à un niveau de maturité tel qu'elle puisse s'ouvrir vers d'autres disciplines notamment la biologie avec l'étude des surfaces bio-fonctionnalisées ou l'étude de la surface d'objets biologiques complexes. Les problèmes à résoudre restent cependant nombreux tant du point de vue théorique que du point de vue expérimental. Espérons que cet ouvrage saura créer des vocations !



Première partie

Le concept de surface





CONSIDÉRONS 1 CM<sup>3</sup> DE MATIÈRE. Ce cm<sup>3</sup> contient environ 10<sup>8</sup> atomes par cm linéaire c'est-à-dire 10<sup>24</sup> atomes en volume pour seulement 6.10<sup>16</sup> atomes en surface (il y a six surfaces) soit un rapport nombre d'atomes de surface/nombre d'atomes de volume de 10<sup>-8</sup>! Les atomes de surface peuvent donc être généralement négligés par rapport aux atomes de volume. En d'autres termes, les propriétés spécifiques<sup>1</sup> de la surface sont généralement négligeables vis-à-vis des propriétés volumiques. Il existe cependant trois situations physiques dans lesquelles les surfaces ne peuvent pas être négligées. Il s'agit tout d'abord de tous les cas où le volume considéré est très faible. Considérons en effet une petite particule constituée de 10<sup>3</sup> atomes, le rapport nombre d'atomes de volume/nombre d'atomes de surface devient alors de 0,6 (en considérant la particule comme cubique). La deuxième situation dans laquelle les surfaces jouent un rôle considérable est la situation dans laquelle le phénomène physique a effectivement lieu en surface et non en volume. C'est par exemple le cas de la croissance d'un cristal qui procède par condensation d'atomes sur sa surface. La troisième situation où les propriétés de la surface doivent être connues correspond à tous les phénomènes de transport de particules provenant du volume et qui passent par la surface ou l'interface. C'est par exemple le cas de l'émission électronique provenant d'un métal, ou plus généralement celui d'un courant passant d'un matériau A vers un matériau B *via* l'interface A/B.

La première partie de cet ouvrage consacré à l'étude des surfaces est dévolue à la définition et à la description du concept de surface (ou d'interface) considérée comme zone de séparation entre deux phases volumiques. À cette fin nous commencerons par une description thermodynamique d'une interface et des grandeurs d'excès la caractérisant, puis nous donnerons une description macroscopique d'une surface cristalline et de son évolution avec la température. Enfin, nous nous concentrerons sur la structure atomique d'une surface cristalline.

---

<sup>1</sup>Les propriétés d'un matériau dépendent étroitement de sa structure atomique. Ainsi la surface d'un cristal, où les atomes n'ont pas le même environnement que dans le volume (ne serait-ce que par les atomes manquant dans un demi-espace), doit avoir des propriétés différentes de celle du cristal volumique.



# Chapitre 1

## Description thermodynamique d'une surface

LA PREMIÈRE APPROCHE D'ÉTUDE d'un matériau, tant du point de vue historique que pratique, est une approche thermodynamique. Celle-ci permet en effet de réduire le nombre de variables nécessaires pour décrire un état de la matière résultant d'un grand nombre de particules<sup>1</sup> (de l'ordre de grandeur du nombre d'Avogadro) à un nombre faible de variables ( $P, V, T, \dots$ ) liées par une équation d'état.

Il en est de même pour la surface d'un matériau dont les propriétés thermodynamiques peuvent être décrites par un nombre réduit de variables. La façon la plus naturelle de définir de telles variables de surface consiste à analyser l'évolution d'une grandeur thermodynamique de volume depuis le cœur du matériau jusqu'à sa surface et de définir ainsi les propriétés de surface comme des écarts aux propriétés de volume. C'est ainsi que Gibbs [1] introduisit les variables de surface comme des grandeurs d'excès. Parmi ces grandeurs, deux ont une grande importance car elles permettent de définir le travail de création de surface et le travail de déformation de surface. Ces deux grandeurs, souvent confondues dans la littérature, font l'objet d'une attention particulière dans ce premier chapitre. Nous aborderons ainsi leur définition et leur détermination tant expérimentale que théorique.

---

<sup>1</sup>Atomes ou molécules.

## 1.1 Cas des fluides : travail de création de surface

### 1.1.1 Travail mécanique en présence d'une interface : expression du 1<sup>er</sup> principe

Plaçons-nous tout d'abord dans le cas d'une interface plane en considérant un système simple (représenté figure 1.1) dans lequel deux phases I et II de volume  $V^I$  et  $V^{II}$  sont séparées par une interface plane d'aire  $A$ . La phase I peut par exemple être un gaz à la pression  $P^I$  et la phase II un liquide à la pression  $P^{II}$ . (Nous verrons plus tard qu'à l'équilibre  $P^I = P^{II}$  de part et d'autre d'une interface plane mais ce n'est pas essentiel pour l'instant.)

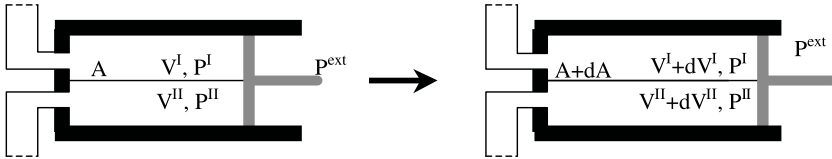


FIG. 1.1 – Un déplacement infinitésimal du piston conduit à une augmentation de volume des deux phases et une augmentation de l'aire de l'interface. Noter que les deux réservoirs infinis (en traits fins) sont nécessaires pour que du déplacement du piston résulte un changement de volume  $dV^{II}$  à pression constante.

Considérons un déplacement infinitésimal réversible du piston conduisant à une variation de volume du système  $dV^{\text{sys}}$ . Le travail mécanique ainsi effectué contre les forces de pression extérieures,  $dW^{\text{sys}} = -P^{\text{ext}}dV^{\text{sys}}$ , doit être équilibré par la somme des travaux mécaniques dus à l'augmentation de volume  $dV^I$  et  $dV^{II}$  des phases I et II et du travail mécanique nécessaire à la création d'une interface supplémentaire d'aire  $dA$ . Le travail mécanique contre les forces de pression extérieures peut donc être écrit sous la forme<sup>2</sup> :

$$dW^{\text{sys}} = -P^{\text{ext}}dV^{\text{sys}} = -P^I dV^I - P^{II} dV^{II} + \gamma dA \quad (1.1)$$

où  $\gamma$  définit donc le travail de création de surface par unité d'aire. Le terme  $\gamma dA$  complète donc les termes  $P^i dV^i$  décrivant le travail de création de volume de la phase  $i$  (à pression et nombre d'atomes constant). Notons que  $\gamma$  s'exprime en  $\text{Jm}^{-2}$ .

Par souci de simplification, nous n'avons considéré pour l'instant que le cas particulier d'une interface plane. Dans le cas le plus général, l'interface n'est pas plane mais courbe. Considérons donc (voir figure 1.2) un autre type d'expérience simple dans lequel un piston ouvert à une extrémité et contenant un liquide permet, en le poussant ou en le tirant, de faire croître ou décroître une goutte naissante de liquide.

<sup>2</sup>Selon l'usage fréquent en thermodynamique, nous noterons  $dX$  et non  $\delta X$  la variation de la variable  $X$  même si la variation n'est pas une différentielle totale.

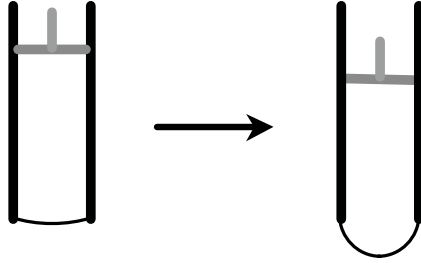


FIG. 1.2 – L’abaissement du piston induit une variation de volume ainsi qu’une augmentation de la surface de contact liquide/air.

Si la pression extérieure est  $P^{\text{ext}}$ , le travail du piston permet de faire varier le volume et l’aire du ménisque liquide (correspondant à la goutte naissante). Ce travail doit donc comme précédemment être équilibré par le travail de création de volume et le travail de création d’une interface (ici courbe). Il s’écrit :

$$dW^{\text{syst}} = -P^{\text{ext}} dV = -P^{\text{l}} dV^{\text{l}} + \gamma dA$$

Il apparaît donc un excès de pression dans le liquide par rapport à l’extérieur appelé généralement surpression de Laplace [2], qui compte tenu du fait que  $dV^{\text{l}} = dV$  s’écrit :

$$\Delta P = P^{\text{l}} - P^{\text{ext}} = \gamma \frac{dA}{dV}$$

Si nous supposons que la goutte est sphérique (de rayon  $R$ ) alors  $dV/dA = R/2$  d’où :

$$\Delta P = 2\gamma/R$$

Dans le cas général d’une portion d’interface non sphérique, l’expression précédente peut être généralisée à :

$$\Delta P = \gamma \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (1.2)$$

où  $R_1$  et  $R_2$  sont les deux rayons principaux locaux (c’est-à-dire les rayons d’un cercle contenu dans le plan méridien et dans le plan perpendiculaire au point où est mesuré la surpression). Nous reviendrons au paragraphe 1.3.1.1 sur ce point. On remarque également que pour une interface plane,  $R_i \rightarrow \infty$ , donc  $\Delta P = 0$ , soit  $P_{\text{l}} = P_{\text{II}}$ . Il n’y a donc pas de différence de pression entre deux phases séparées par une interface plane comme nous l’avons annoncé au début de ce paragraphe. Le tableau 1.1 donne la valeur de cette surpression en fonction de la taille de la goutte dans le cas d’une goutte sphérique de glycérine pour laquelle  $\gamma = 63 \times 10^{-3} \text{ Jm}^{-2}$ .

Cette surpression est loin d’être négligeable dans le cas de petites gouttes (penser que une atmosphère est environ  $10^5 \text{ Pa}$ ), illustrant par la même notre

TAB. 1.1 – Valeurs de la surpression de Laplace  $\Delta P = 2\gamma/R$  dans des gouttes sphériques de glycérine de différents rayons  $R$ .

$R$ (cm)	$\Delta P$ (Pa)
1	12,6
$10^{-2}$	$1,26 \cdot 10^3$
$10^{-3}$	$1,26 \cdot 10^4$
$10^{-5}$	$1,26 \cdot 10^6$
$10^{-7}$	$1,26 \cdot 10^8$

propos introductif à ce chapitre : l'effet de surface augmente lorsque la taille du système diminue.

On peut ainsi donner une expression générale du premier principe. Que l'interface soit plane ou courbe, nous avons vu que l'expression du travail élémentaire de création de surface s'écrit toujours sous la forme  $dW^{\text{surf}} = \gamma dA$ . Ainsi en présence d'interface, le premier principe de la thermodynamique peut s'écrire (en l'absence de toute forme de travail électrique, magnétique, nucléaire, etc.)<sup>3</sup> :

$$dU = dQ - P^{\text{ext}} dV^{\text{ext}} = dQ - P^I dV^I - P^{II} dV^{II} + \gamma dA$$

où  $dQ$  est la variation de chaleur. Dans le cas d'une interface plane, nous avons vu que de part et d'autre de l'interface  $P^I = P^{II} \equiv P$ . L'expression précédente s'écrit donc :

$$dU = dQ - PdV + \gamma dA \quad (1.3)$$

où  $dV = d(V^I + V^{II})$  est la variation de volume total.

## 1.1.2 Du système réel à sa modélisation : définition des grandeurs d'excès

### 1.1.2.1 Description du système réel

En thermodynamique, une phase est définie comme une partie homogène d'un système. L'existence de plusieurs phases au sein d'un système peut souvent s'apprécier par une simple observation microscopique, voire à l'œil nu dans certains cas (ainsi un mélange de glace et d'eau définit-il deux phases visibles à l'œil nu). La différenciation de deux phases est bien évidemment liée au fait que certaines propriétés sont différentes dans les deux phases (la densité de l'eau par exemple est différente de celle de la glace). Il est cependant physiquement évident que les propriétés de la matière ne peuvent pas subir de discontinuité (au sens mathématique du terme) lors du passage d'une phase à

<sup>3</sup>Notons que nous avons également négligé le travail mécanique contre la gravité. Nous y reviendrons dans les paragraphes 1.3.1.1 et 1.3.1.2 pour mesurer  $\gamma$ .

l'autre. Ainsi un système biphasé doit-il plutôt être décrit comme constitué de deux phases homogènes séparées par une zone d'interface au sein de laquelle les propriétés physiques évoluent depuis celles de la phase I jusqu'à celles de la phase II. La zone d'interface n'est donc pas homogène et ne peut pas être décrite comme une vraie phase au sens thermodynamique du terme.

On peut bien évidemment se demander quelles sont les propriétés thermodynamiques susceptibles de varier d'une phase à l'autre à travers l'interface. Rappelons à ce propos qu'il est habituel en thermodynamique de considérer qu'il existe deux familles de variables. Les variables dites extensives qui sont proportionnelles aux dimensions du système (par exemple l'entropie, le volume...), et les variables intensives indépendantes des dimensions du système (par exemple la température, la pression, le potentiel chimique...). Notons que comme nous l'avons vu au paragraphe 1.1.1, ceci n'est plus le cas pour des phases caractérisées par un très faible rayon de courbure où du fait de la capillarité, la pression et le potentiel chimique deviennent dépendants de la taille. Tant que ces effets peuvent être négligés (cas d'une interface plane par exemple), les variables intensives sont les mêmes à l'équilibre thermodynamique dans les deux phases et donc n'évoluent pas lors de la traversée de l'interface (par exemple à l'équilibre thermique les deux phases sont à la même température). Ainsi seules les variables thermodynamiques extensives sont susceptibles de varier dans la zone d'interface. La notion de grandeur d'excès que nous développerons dans le paragraphe suivant permet une description simple de la zone de transition entre deux phases différentes.

### 1.1.2.2 Notion de grandeurs d'excès

Considérons donc le profil d'une variable extensive depuis une phase I jusqu'à une phase II à travers une zone d'interface (voir figure 1.3). Par souci de simplification, nous ne considérons que le cas d'une interface plane, la variable extensive  $X$  n'étant qu'une fonction de la variable  $z$  définissant l'axe perpendiculaire à la surface plane.

Il est alors possible de définir la grandeur extensive du système (de volume  $A(Z_2 - Z_1)$  où  $A$  est l'aire de l'interface, et d'épaisseur  $Z_2 - Z_1$ ) à partir des densités des deux grandeurs extensives  $x^I$  et  $x^{II}$  des deux phases I et II, en définissant par  $X^{\text{surf}}$  la contribution de la zone interfaciale de largeur  $z_B - z_A$ .

$$X^{\text{sys}} = \int_{Z_1}^{Z_2} x^{\text{Syst}} dV^{\text{Syst}} = A \left[ \int_{Z_1}^{z_A} x^I dz + \int_{z_B}^{Z_2} x^{II} dz \right] + X^{\text{surf}}$$

avec  $X^{\text{surf}} = \int_{z_A}^{z_B} x(z) dz$

Compte tenu des propriétés d'homogénéité des deux phases volumiques I et II, on peut ainsi définir une grandeur d'excès de surface en inversant l'équation

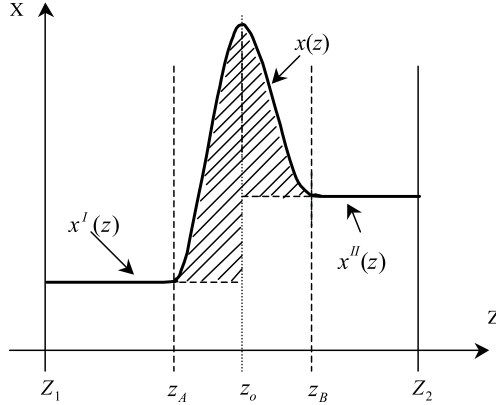


FIG. 1.3 – Profil de la variable extensive  $x(z)$  dans un matériau constitué de deux phases I et II. On peut définir une zone d'interface (ici entre  $z_A$  et  $z_B$ ) dans laquelle la variable extensive s'écarte de ses valeurs asymptotiques dans chacune des deux phases I et II. Dans le cas d'une interface de Gibbs ( $z_A = z_B$ ) localisée en  $z_0$ , la quantité d'excès d'interface est simplement la partie hachurée.

précédente :

$$\begin{aligned}
 X^{\text{surf}} &= A \int_{Z_1}^{Z_2} x^{\text{Syst}} dz - x^{\text{I}} A (z_A - Z_1) - x^{\text{II}} A (Z_2 - z_B) \\
 &\equiv \int_{Z_1}^{Z_2} x^{\text{Syst}} dV - x^{\text{I}} V^{\text{I}} - x^{\text{II}} V^{\text{II}}
 \end{aligned} \tag{1.4}$$

On peut ainsi définir différentes grandeurs d'excès de surface. Notons par exemple (les majuscules sont les grandeurs extensives, les minuscules leurs densités) :

– le nombre de particules dans la zone d'interface :

$$N^{\text{Surf}} = \int n^{\text{Syst}} dV - n^{\text{I}} V^{\text{I}} - n^{\text{II}} V^{\text{II}}$$

– l'entropie de la zone d'interface :  $S^{\text{Surf}} = \int s^{\text{Syst}} dV - s^{\text{I}} V^{\text{I}} - s^{\text{II}} V^{\text{II}}$

– le volume de la zone d'interface :  $V^{\text{Surf}} = \int dV - V^{\text{I}} - V^{\text{II}}$

– la masse de la zone d'interface :  $M^{\text{Surf}} = \int m^{\text{Syst}} dV - m^{\text{I}} V^{\text{I}} - m^{\text{II}} V^{\text{II}}$

Notons que, bien que l'expression de ces grandeurs dépende étroitement de la définition de la zone d'interface, il est cependant possible de définir des



quantités physiques invariantes dans un changement de largeur ou de position de la zone d'interface.

### 1.1.2.3 Modélisation

Gibbs [1] a proposé de modéliser le système phase I/zone d'interface/phase II en définissant une surface (dite de Gibbs) à laquelle est attribuée l'intégralité de la grandeur d'excès d'interface (figure 1.4a). En d'autres termes, la zone d'interface est réduite dans le modèle à un plan mathématique de largeur  $z_B - z_A = 0$  localisé à la côte  $z = \xi$ . La grandeur d'excès devient alors :

$$X^{\text{Surf}} = A \int_{Z_1}^{Z_2} x^{\text{Syst}} dz - x^{\text{I}} A (\xi - Z_1) - x^{\text{II}} A (Z_2 - \xi) \quad (1.5)$$

Les grandeurs d'excès introduites au paragraphe précédent dépendent dans une large mesure de la position de la surface de Gibbs<sup>4</sup>. Pour cette raison, il est nécessaire de définir sans ambiguïté la position de la surface de Gibbs. Ceci implique une définition non pas basée sur des propriétés géométriques (où la surface de Gibbs serait fixée arbitrairement par rapport à un repère géométrique) mais sur une convention physique. Gibbs propose pour un corps pur en contact avec le vide de choisir la localisation de la surface de telle façon que le nombre de particules de surface soit nul (voir figure 1.4b). Dans le cas d'un composé on peut choisir la localisation de la surface telle que la densité de surface (définie par  $\Gamma_i = N_i^{\text{Surf}}/A$ ) de l'un des constituants devienne nulle. Il restera alors un excès de  $\Gamma_{i \neq j}$  en surface pour les autres constituants  $j$ .

La valeur d'une grandeur d'excès dépendant de la position de la surface de Gibbs, il peut être particulièrement intéressant de définir des grandeurs d'excès qui soient invariantes par rapport à la position de la surface de Gibbs. C'est par exemple le cas de la quantité :

$$\Gamma_{\gamma 1} = \Gamma_{\gamma} - \Gamma_1 \frac{C_{\gamma}^{\text{I}} - C_{\gamma}^{\text{II}}}{C_1^{\text{I}} - C_1^{\text{II}}}$$

appelée adsorption relative du constituant  $\gamma$  par rapport au constituant 1 (où  $C_i^j$  est la concentration du constituant  $i$  dans la phase  $j = \text{I ou II}$ ).

### 1.1.3 Travail de création de surface vu comme une grandeur d'excès

Nous avons vu en (1.1) que le travail mécanique dû à l'augmentation de volume du système composé de deux phases volumiques séparées par une interface plane, peut s'écrire :

$$dW^{\text{Syst}} = -P dV^{\text{Syst}} = -P^{\text{I}} dV^{\text{I}} - P^{\text{II}} dV^{\text{II}} + \gamma dA$$

---

<sup>4</sup>Malgré cet inconvénient, le modèle de Gibbs permet de conduire à des formules exactes sans avoir besoin de décrire en détail la couche d'interface.

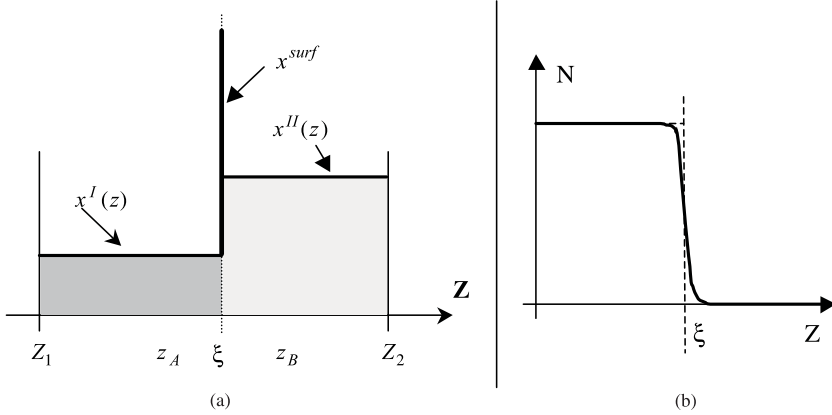


FIG. 1.4 – (a) modèle de la surface de Gibbs : la valeur de la grandeur d'excès est entièrement attribuée à une surface de largeur nulle localisée en  $z = \xi$ . (b) dans le cas d'un corps pur au contact du vide, on peut choisir la localisation de la surface de Gibbs telle que le nombre de particules de surface soit nul (ce qui signifie sur la figure de droite qu'il y a compensation exacte entre le déficit de particules et l'excès de particules de part et d'autre de  $z = \xi$ ).

(où par souci de simplification nous avons noté  $P^{ext} = P$ ). Intégrant cette expression à pression et  $\gamma$  constants, nous obtenons immédiatement :

$$-PV^{syst} = -P^I V^I - P^{II} V^{II} + \gamma A$$

Il est ainsi facile de voir que  $\gamma A$  est la grandeur d'excès de la quantité  $\Omega = -PV$  appelée en thermodynamique grand potentiel. Ainsi  $\gamma$  est la densité de surface de l'excès du grand potentiel  $\Omega$ . Notons que l'expression différentielle montre immédiatement que par ailleurs,  $\gamma dA$  est la grandeur d'excès du travail élémentaire contre les forces de pression volumique.

### 1.1.3.1 Éléments de thermodynamique des surfaces fluides

Utilisant le modèle de la surface de Gibbs décrit au paragraphe précédent, nous considérons un système biphasé composé de deux phases volumiques complètement définies à chaque instant par la donnée des variables  $T$ ,  $V^I$ ,  $V^{II}$ ,  $A$ ,  $N_i^I$  et  $N_i^{II}$  où  $N_i^\alpha$  est le nombre de particules du composant  $i$  dans la phase  $\alpha = I$  ou  $II$ . Écrivons le premier principe de la thermodynamique pour un changement d'état infinitésimal réversible aussi général que possible dans lequel il peut y avoir échange de chaleur, variation des volumes des deux phases volumiques, modification de l'aire de l'interface et échange de particules :

$$dU^{Syst} = TdS^{Syst} - PdV^{Syst} + \sum_i \mu_i dN_i^{Syst} \quad (1.6)$$

où  $\mu_i$  est le potentiel chimique du constituant  $i$ . Notons que l'énergie interne étant une fonction d'état, nous pouvons comparer cette expression physique issue des deux premiers principes à l'expression mathématique de la différentielle totale (exacte) de  $U$  :

$$dU^{\text{Syst}} = \left. \frac{\partial U^{\text{Syst}}}{\partial S^{\text{Syst}}} \right|_{V^{\text{Syst}}, N^{\text{Syst}}} dS + \left. \frac{\partial U^{\text{Syst}}}{\partial V^{\text{Syst}}} \right|_{S^{\text{Syst}}, N^{\text{Syst}}} dV^{\text{Syst}} + \sum_i \left. \frac{\partial U^{\text{Syst}}}{\partial N_i^{\text{Syst}}} \right|_{S^{\text{Syst}}, V^{\text{Syst}}} dN_i^{\text{Syst}}$$

et en tirer les dérivées partielles suivantes :

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial U^{\text{Syst}}}{\partial S^{\text{Syst}}} \right|_{V^{\text{Syst}}, N^{\text{Syst}}} &= T \\ \left. \frac{\partial U^{\text{Syst}}}{\partial V^{\text{Syst}}} \right|_{S^{\text{Syst}}, N^{\text{Syst}}} &= -P \\ \left. \frac{\partial U^{\text{Syst}}}{\partial N_i^{\text{Syst}}} \right|_{S^{\text{Syst}}, V^{\text{Syst}}} &= \mu_i \end{aligned} \quad (1.7)$$

ou tenant compte du fait que  $-PdV^{\text{Syst}} = -P^I dV^I - P^{II} dV^{II} + \gamma dA$  l'expression supplémentaire :

$$\left. \frac{\partial U^{\text{Syst}}}{\partial A} \right|_{S^{\text{Syst}}, V^I, V^{II}, N_i^{\text{Syst}}} = \gamma$$

L'énergie interne est donc une grandeur extensive fonction des variables d'état extensives  $S$ ,  $V$ ,  $N_1 \dots N_N$ . Une grandeur extensive étant proportionnelle à la taille du système<sup>5</sup>, on doit avoir :

$$U^{\text{Syst}} \left[ (1 + \varepsilon) S^{\text{Syst}}, (1 + \varepsilon) V^{\text{Syst}}, (1 + \varepsilon) A^{\text{Syst}}, (1 + \varepsilon) N_i^{\text{Syst}} \right] = (1 + \varepsilon) U^{\text{Syst}} \left[ S^{\text{Syst}}, V^{\text{Syst}}, A^{\text{Syst}}, N_i^{\text{Syst}} \right]$$

Un simple développement limité du terme de gauche et sa comparaison avec le terme de droite conduit, après identification des dérivées partielles (1.7) avec les grandeurs intensives correspondantes, à l'équation dite d'Euler :

$$U^{\text{Syst}} = T S^{\text{Syst}} + \Omega^{\text{Syst}} + \sum_i \mu_i N_i^{\text{Syst}} \quad (1.8)$$

où  $\Omega^{\text{Syst}} = -PV^{\text{Syst}}$  est le grand potentiel du système. Notons que l'équation (1.6) pouvait donc être intégrée de façon triviale ce qui n'est absolument pas évident *a priori* puisque les grandeurs intensives  $T$ ,  $P$  et  $\mu_i$  sont elles-mêmes des fonctions des grandeurs extensives  $S$ ,  $V$ ,  $N_i$ . Il est alors possible, à partir de l'équation (1.8), de définir l'excès d'énergie interne de la surface comme :

$$U^{\text{Surf}} = T S^{\text{Surf}} + \gamma A + \sum_i \mu_i N_i^{\text{Surf}} \quad (1.9)$$

---

<sup>5</sup>Plus exactement  $U(S, V, N_i)$  est une fonction homogène de degré zéro.

Expression dans laquelle on reconnaît naturellement l'excès d'entropie  $S^{\text{Surf}}$ , l'excès de grand potentiel  $\gamma A$  et l'excès de particules à la surface. Il est alors aisé à partir de  $U$  de définir les excès de surface des autres potentiels thermodynamiques tels que l'énergie libre  $F = U - TS$ , l'enthalpie  $H = U + PV$ , l'enthalpie libre  $G = H - TS$  et le grand potentiel  $\Omega = U + PV - \mu N$ . On établit ainsi :

$$\begin{cases} F^{\text{Surf}} = \gamma A + \sum_i \mu_i N_i^{\text{Surf}} \\ H^{\text{Surf}} = TS^{\text{Surf}} + \sum_i \mu_i N_i^{\text{Surf}} \\ G^{\text{Surf}} = \sum_i \mu_i N_i^{\text{Surf}} \\ \Omega^{\text{Surf}} = \gamma A \end{cases} \quad (1.10)$$

La première relation précédente (1.10) donne (en notant  $f^{\text{Surf}} = F^{\text{Surf}}/A$  la densité d'énergie libre de surface et  $\Gamma_i^{\text{Surf}} = N_i^{\text{Surf}}/A$  la densité d'excès de l'espèce  $i$  à la surface) :

$$\gamma = f^{\text{Surf}} - \sum_i \mu_i \Gamma_i^{\text{Surf}} \quad (1.11)$$

Cette relation établie par Gibbs [1] montre sans ambiguïté aucune que la densité de travail de création de surface ne peut pas être confondue avec la densité d'énergie libre de surface ( $F^{\text{Surf}} \neq \gamma A$ ), excepté dans le cas d'un corps pur ( $i = 1$ ) où l'on peut choisir la surface de Gibbs telle que  $\Gamma^{\text{Surf}} = 0$  (voir 1.1.2.3). C'est donc par abus de langage que l'on identifie souvent  $\gamma$  à la densité d'énergie libre de surface. En fait, l'énergie libre de surface  $F^{\text{Surf}}$  dépend de  $\gamma$  et des potentiels chimiques de volume *via* la première relation (1.10).

Il est également intéressant de définir les variations de potentiels thermodynamiques à la surface comme les grandeurs d'excès des variations des potentiels thermodynamiques du système ( $dU^{\text{Syst}}$ ,  $dF^{\text{Syst}}$ ,  $dH^{\text{Syst}}$ ,  $dG^{\text{Syst}}$ ,  $d\Omega^{\text{Syst}}$ ). On obtient ainsi :

$$\begin{cases} dF^{\text{Surf}} = \gamma dA + \sum_i \mu_i dN_i^{\text{Surf}} \\ dH^{\text{Surf}} = TdS^{\text{Surf}} + \sum_i \mu_i dN_i^{\text{Surf}} \\ dG^{\text{Surf}} = \sum_i \mu_i dN_i^{\text{Surf}} \\ d\Omega^{\text{Surf}} = \gamma dA \end{cases} \quad (1.12)$$

Considérant enfin l'expression mathématique de la différentielle de l'excès d'énergie interne de surface :

$$dU^{\text{Surf}} = d(TS^{\text{Surf}}) + d(\gamma A) + d\left(\sum_i \mu_i N_i^{\text{Surf}}\right)$$

et la comparant à l'expression de sa variation issue des premiers principes :

$$dU^{\text{Surf}} = TdS^{\text{Surf}} + \gamma dA + \sum_i \mu_i dN_i^{\text{Syst}}$$

on obtient l'identité suivante connue sous le nom d'équation de Gibbs-Duhem de surface :

$$S^{\text{surf}} dT + Ad\gamma + \sum_i N_i^{\text{Surf}} d\mu_i = 0 \quad (1.13)$$

Cette équation signifie que les variables intensives  $T$ ,  $\gamma$ ,  $\mu$  conjuguées des variables extensives  $S$ ,  $A$ ,  $N_i^{\text{Syst}}$  ne sont pas indépendantes les unes des autres. Plus précisément, si  $\Gamma_i$  représente la concentration de surface de l'élément  $i$  et en écrivant (1.13) sous la forme  $Ad\gamma = -S^{\text{Surf}} dT - A \sum_i \Gamma_i^{\text{Surf}} d\mu_i$ , il apparaît que :

$$\partial\gamma/\partial T|_{\mu_i} = -\frac{S^{\text{Surf}}}{A} \quad \text{et} \quad \partial\gamma/\partial\mu_i|_T = -\Gamma_i^{\text{Surf}} \quad (1.14)$$

Ces deux relations permettent donc de définir la densité d'entropie de surface et l'excès de concentration de surface.

## 1.2 Cas des solides cristallisés

### 1.2.1 Anisotropie cristalline et travail de déformation de surface (surface plane)

Un cristal parfait (c'est-à-dire sans défaut) est une phase solide ordonnée construite à partir d'une maille élémentaire reproduite de façon identique à elle-même dans les trois directions de l'espace. En d'autres termes, les atomes constituant un cristal sont parfaitement localisés sur des sites cristallographiques. Le matériau est donc caractérisé par un ordre à grande distance et par une anisotropie de ses propriétés. Cela signifie que dans un cristal, il existe au moins une propriété qui dépend de la direction dans laquelle elle est mesurée.

Dans un liquide, les atomes sont mobiles et libres de modifier leur position. De ce fait, bien que subsiste un ordre à courte distance, à plus grande distance les atomes sont distribués de façon aléatoire. Ceci est facilement illustré sur la figure 1.5 où est reporté le nombre d'atomes en fonction de la distance à l'origine (prise de façon arbitraire) dans un cristal (cubique faces centrées), dans un liquide et dans un gaz. Ces différences structurelles vont avoir deux conséquences majeures en terme de physique des surfaces.

La première conséquence est liée à l'anisotropie cristalline. Cette dernière va entraîner une dépendance de l'énergie de surface avec l'orientation. Deux faces cristallographiques d'indice de Miller ( $hkl$ ) différents (et non équivalentes par symétrie cristalline) auront donc des valeurs différentes de  $\gamma$  (voir section 1.3.4.1) notées  $\gamma_{(hkl)}$ . Ceci est illustré sur la figure 1.6 où sont reportées les valeurs de  $\gamma$  en fonction de la direction cristallographique mesurée [3] pour un cristal de Pb déposé sur du graphite.

La deuxième conséquence est liée à la mobilité des atomes dans un liquide par rapport à un solide de même composition. Plus précisément, lorsqu'on

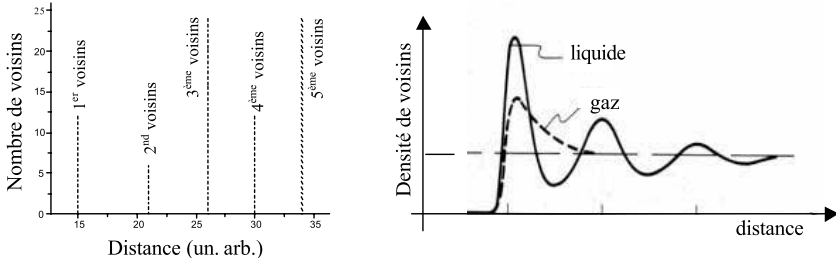


FIG. 1.5 – Densité de distribution radiale d’atomes dans un cristal (à gauche) et dans un liquide ou un gaz (à droite). Dans le cas solide, nous avons pris l’exemple de la structure cfc.

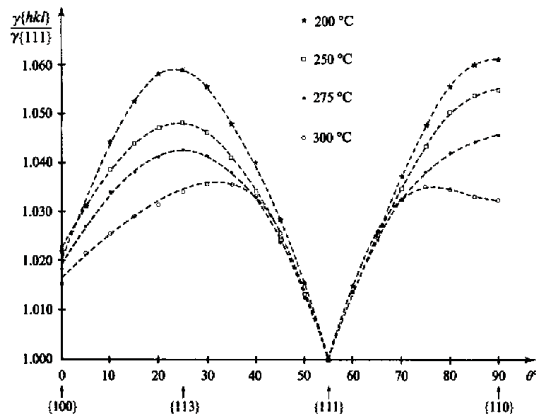


FIG. 1.6 – Anisotropie de  $\gamma$  d’un cristal de plomb mesurée à diverses températures [3].

créé une surface liquide par une expérience du type de celle décrite dans le paragraphe précédent 1.1.1, la variation d’aire induite par le mouvement du piston ne peut pas se faire à nombre d’atomes de surface constant. Il suffit de penser au cas particulier d’un liquide s’étalant sur un support (en diminuant son épaisseur) pour comprendre que sa surface augmente parce que le nombre d’atomes de surface augmente. Dans le cas d’un solide, on peut augmenter l’aire de surface à nombre d’atomes de surface constant ou non. Considérons pour cela deux expériences. Dans la première expérience, on déforme un cristal en tirant sur deux de ses faces opposées. On allonge ainsi le cristal ce qui signifie que sa surface augmente sans pour autant avoir augmenté le nombre d’atomes de surface (on a en revanche fait varier les longueurs de liaison inter-atomiques). Dans une deuxième expérience, on coupe un cristal en deux parties (on appelle ceci « cliver un cristal »), on crée ainsi deux surfaces sans déformer le cristal (figure 1.7). On voit donc que contrairement au cas d’un

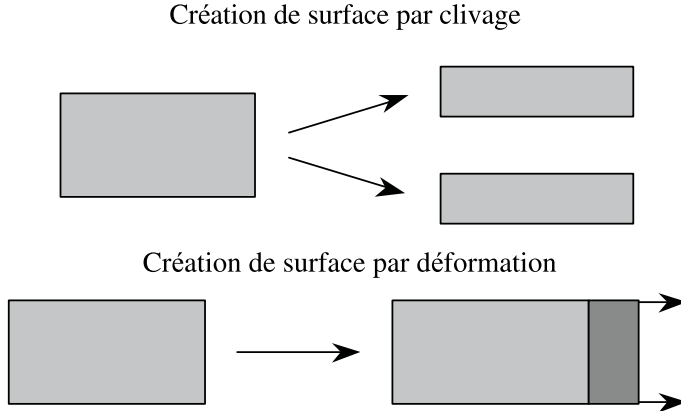


FIG. 1.7 – Expériences (clivage ou déformation élastique) permettant d'augmenter la surface d'un cristal.

liquide où nous avons défini la variation du travail de création de surface sans autre précision qu'isotherme, dans le cas d'un cristal il nous faudra faire une distinction entre la variation de travail de création d'une surface d'indices  $(hkl)$  à déformation constante :

$$dW_{(hkl)}^{\text{Crea}} = \gamma_{(hkl)} dA_{(hkl)}^{\text{Crea}} \quad (1.15)$$

et la variation de travail de déformation de surface à nombre d'atomes de surface constant :

$$dW_{(hkl)}^{\text{Def}} = \tilde{s}_{(hkl)} dA_{(hkl)}^{\text{Def}} \quad (1.16)$$

où  $\gamma_{(hkl)}$  est donc le travail de création par unité de surface créée et  $\tilde{s}_{(hkl)}$  le travail de déformation par unité de surface déformée.

Du fait de l'anisotropie cristalline, l'expression de la variation de travail de déformation ci-dessus n'est pas la plus générale. En effet, la déformation de surface ne sera pas la même selon que la contrainte est appliquée dans une direction cristallographique ou dans une autre. On introduira donc le tenseur de déformation élastique ou plus exactement sa variation sous la forme (voir appendice A) :

$$d\varepsilon_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial du_{\alpha}}{\partial x_{\beta}} + \frac{\partial du_{\beta}}{\partial x_{\alpha}} \right)$$

où  $u_i$  sont les coordonnées du vecteur déplacement et  $du_i$  leurs variations. La variation de travail de déformation de la surface d'indice  $(hkl)$  s'écrira alors :

$$dW_{(hkl)}^{\text{def}} = \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \tilde{s}_{\alpha\beta} A d\varepsilon_{\alpha\beta} \equiv \tilde{s}_{\alpha\beta} A d\varepsilon_{\alpha\beta} \quad (1.17)$$

où  $\alpha$  et  $\beta$  définissent les deux directions principales dans le plan de la surface.  $\tilde{s}_{\alpha\beta}$  est appelé tenseur de contraintes de la surface  $(hkl)$  (nous verrons au

paragraphe suivant l'origine de cette appellation) et  $A = A_{(hkl)}$  l'aire non déformée. La deuxième notation dans laquelle les signes de sommation ont été ôtés, est appelée notation d'Einstein. La sommation est à faire sur tous les indices répétés.

### 1.2.2 Les tenseurs de contraintes de surface et de déformation de surface vus comme des grandeurs d'excès

On dit qu'un corps est dans un état de contrainte lorsqu'il est soumis à l'action de forces extérieures. L'état de contrainte est défini par la donnée d'un tenseur de contraintes  $\sigma$  dont les composantes  $\sigma_{ij}$  correspondent aux composantes des forces par unité de surface (elles ont donc les dimensions d'une pression) exercées dans la direction  $OX_i$  sur la face normale à l'axe  $OX_j$  d'un petit parallélépipède situé à l'intérieur du corps soumis à la contrainte, comme le montre la figure 1.8 :

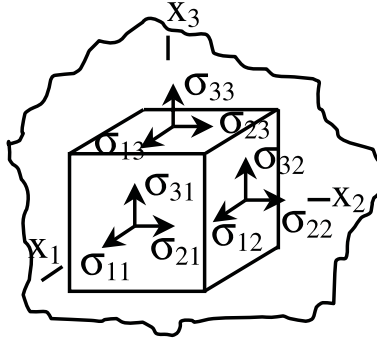


FIG. 1.8 – Composantes  $\sigma_{ij}$  du tenseur de contraintes appliquées sur les trois faces d'un parallélépipède élémentaire. Chaque face normale à la direction  $x_j$  porte un triplet  $\sigma_{1j}, \sigma_{2j}, \sigma_{3j}$ , le premier indice  $i = 1, 2, 3$  donne la direction  $x_i$  dans laquelle les contraintes agissent. Le cas  $i = j$  correspond à des contraintes de compression,  $i \neq j$  à des contraintes de cisaillement. Sur les faces invisibles agissent des contraintes identiques mais de signe opposé.

Sous l'influence de ces forces, le corps se déforme. Considérons une variation infinitésimale de l'état de déformation  $d\varepsilon_{ij}$ . La variation d'énergie élastique emmagasinée dans un volume  $dV$  de matériau est alors donnée dans tous les ouvrages d'élasticité (voir appendice A et par exemple [4]). Elle s'écrit :

$$dW^{\text{elas}} = \sigma_{ij} d\varepsilon_{ij} dV \quad \text{avec } i, j = 1, 2, 3 \quad (1.18)$$

d'où la variation d'énergie élastique totale emmagasinée dans le matériau :

$$dW^{\text{elast}} = \int_V \sigma_{ij} d\varepsilon_{ij} dV \quad (1.19)$$



La variation d'énergie élastique ainsi emmagasinée<sup>6</sup> est une grandeur extensive dont on peut calculer l'excès lors du passage à travers une interface entre deux matériaux (l'interface plane étant normale à l'axe  $x_3 = z$ ) :

$$dW^{\text{Elast, Surf}} = \int_{Z_1}^{Z_2} \sigma_{ij}(x_3) d\varepsilon_{ij}(x_3) dx_3 dA - \int_{Z_1}^{Z_A} \sigma_{ij}^{\text{I}}(x_3) d\varepsilon_{ij}^{\text{I}}(x_3) dx_3 dA - \int_{Z_B}^{Z_2} \sigma_{ij}^{\text{II}}(x_3) d\varepsilon_{ij}^{\text{II}}(x_3) dx_3 dA \quad (1.20)$$

où évidemment  $\sigma_{ij}^p$  désigne le tenseur volumique de contrainte et  $d\varepsilon_{ij}^p$  la variation du tenseur de déformation dans la phase volumique  $p$ <sup>7</sup>. En remarquant que :

(i) On peut décomposer les tenseurs en leurs composantes tangentielles et normales à la surface (rappelons que la normale à la surface est définie par l'axe  $x_3$ ) :

$$\sigma = \sigma_t + \sigma_n = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & 0 \\ \sigma_{12} & \sigma_{22} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & 0 & \sigma_{13} \\ 0 & 0 & \sigma_{23} \\ \sigma_{13} & \sigma_{23} & \sigma_{33} \end{pmatrix}$$

(ii) On peut écrire les conditions d'équilibre mécanique (voir appendice A)  $\partial\sigma_{ij}/\partial x_j = 0$  (en l'absence de gravité). Dans le cas considéré, où  $\sigma$  est supposé ne dépendre que de la coordonnée  $x_3$ , cette condition devient  $\partial\sigma_{i3}/\partial x_3 = 0$ , signifiant que  $\sigma_{i3}$  ne dépend pas de la cote  $x_3$  et que donc il y a continuité de cette composante de part et d'autre de l'interface. En d'autres termes :  $\sigma_{i3}^{\text{I}} = \sigma_{i3}^{\text{II}}$ .

(iii) On peut supposer que l'interface entre les deux matériaux reste cohérente pendant la déformation soit  $d\varepsilon_{\alpha\beta}^{\text{I}} = d\varepsilon_{\alpha\beta}^{\text{II}}$  avec  $\alpha, \beta = 1, 2$ .

Il suffit alors de développer (1.20) en tenant compte des points (i), (ii) et (iii) pour trouver que :

$$dW^{\text{Elast, Surf}} = \tilde{s}_{\alpha\beta} A d\varepsilon_{\alpha\beta} + \sigma_{i3} A d\tilde{\varepsilon}_{i3} \quad \text{avec } \alpha, \beta = 1, 2 \text{ et } i = 1, 2, 3 \quad (1.21)$$

---

<sup>6</sup>Il est important de noter que (1.19) n'est valable que pour une déformation infinitésimale. Si ce n'est pas le cas il faut intégrer (1.19) par rapport à la déformation. Un cas particulier d'intérêt pratique est celui où la déformation varie linéairement avec la contrainte (loi de Hooke pour les petites déformations élastiques). Dans ce cas, (1.19) peut être facilement intégrée en  $W^{\text{elast}} = \frac{1}{2} \int_V \sigma_{ij} \varepsilon_{ij} dV$ .

<sup>7</sup>Notons que compte tenu du repère choisi, (1.20) représente l'énergie élastique emmagasinée par une surface (001).

où d'après (1.4) les quantités :

$$\begin{aligned} \tilde{s}_{\alpha\beta} &= \int_{z_1}^{z_2} \sigma_{\alpha\beta} dx_3 - \int_{z_1}^{z_A} \sigma_{\alpha\beta}^I dx_3 - \int_{z_B}^{z_2} \sigma_{\alpha\beta}^{II} dx_3 \\ \text{et } d\tilde{e}_{\alpha\beta} &= \int_{z_1}^{z_2} d\varepsilon_{\alpha\beta} dx_3 - \int_{z_1}^{z_A} d\varepsilon_{\alpha\beta}^I dx_3 - \int_{z_B}^{z_2} d\varepsilon_{\alpha\beta}^{II} dx_3 \quad (1.22) \end{aligned}$$

définissent donc l'excès dans l'interface des composantes tangentielles du tenseur de contraintes de volume et l'excès des composantes normales de la variation du tenseur de déformation volumique. Par la suite, nous ne considérerons que le cas de l'interface entre un solide et le vide, les tenseurs  $\tilde{s}_{\alpha\beta}$  et  $\tilde{e}_{i3}$  définissant alors les tenseurs de contraintes et de déformation de surface d'une surface donnée. La figure 1.9 présente en particulier l'interprétation du tenseur de contraintes de surface comme un excès de contraintes volumiques.

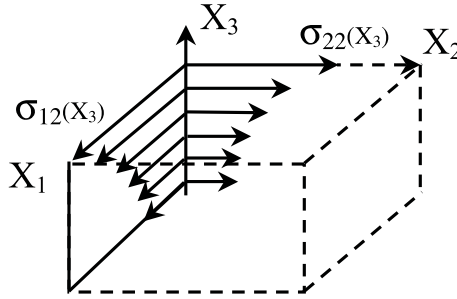


FIG. 1.9 – Contraintes de surface vues comme un excès de surface des contraintes de volume. Ici sont représentées pour un élément perpendiculaire à la direction  $X_3$  les contraintes de volume  $\sigma_{22}$  et  $\sigma_{12}$  (ou  $\sigma_{21}$  et  $\sigma_{11}$ ) à différents niveaux  $X_3$ . À l'équilibre mécanique  $\sigma_{33} = \sigma_{13} = \sigma_{23} = 0$  et  $\sigma_{12}(X_3) = \sigma_{21}(X_3)$ . Les contraintes de la surface définie par  $X_1$  et  $X_2$ , sont donc définies par :  $\tilde{s}_{ij}^{(3)} = \int \sigma_{ij}(X_3) dX_3 / \int dX_3 - \sigma_{ij}(X_3 \rightarrow -\infty)$  ( $i, j = 1, 2$ ). Ces contraintes sont indépendantes des contraintes de volume et représentent donc une propriété intrinsèque de la surface.

Dans le cas particulier d'une surface libre (c'est-à-dire faisant face au vide),  $\sigma_{i3}$  qui représente les tensions normales à la surface est nul à l'équilibre mécanique et on a :

$$dW^{\text{Elast, Surf}} = \tilde{s}_{\alpha\beta} Ad\varepsilon_{\alpha\beta} \quad \alpha, \beta = 1, 2 \quad (1.23)$$

Ainsi  $\tilde{s}_{\alpha\beta} Ad\varepsilon_{\alpha\beta}$  est l'excès d'énergie élastique de volume à la surface et  $\tilde{s}_{\alpha\beta}$  l'excès de composantes tangentielles du tenseur de contraintes de volume qui

s'écrit à l'équilibre mécanique :

$$[\tilde{s}] = \begin{pmatrix} \tilde{s}_{11} & \tilde{s}_{12} & 0 \\ \tilde{s}_{12} & \tilde{s}_{22} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

On préfère parfois définir  $\tilde{s}_{\alpha\beta}$  comme un tenseur de rang 2 et l'écrire :

$$[\tilde{s}] = \begin{pmatrix} \tilde{s}_{11} & \tilde{s}_{12} \\ \tilde{s}_{12} & \tilde{s}_{22} \end{pmatrix} \quad (1.24)$$

Notons que dans la première expression, l'écriture du tenseur fait immédiatement apparaître que la surface est perpendiculaire à l'axe  $x_3$  (c'est donc ici une face (001)) alors que la seconde écriture est de ce point de vue un peu plus ambiguë. Dans la mesure où pour une surface libre  $\sigma_{i3} = 0$ , nous ne nous attarderons pas spécialement sur le tenseur de déformation de surface. Notons cependant que le tenseur de déformation de surface est un tenseur de rang 2 dont seuls les termes  $\varepsilon_{iz}$  sont non nuls. De ce fait, le tenseur de déformation de surface est orthogonal au tenseur de contraintes de surface. Il est par ailleurs facile de se convaincre que la différence de position entre le plan de surface et le plan idéal de surface n'est rien d'autre que la composante  $\varepsilon_{zz}$  du tenseur de déformation de surface. En d'autres termes, dans le cas d'une surface plane, la composante  $\varepsilon_{zz}$  décrit simplement la relaxation de surface par rapport au plan volumique idéal (voir chapitre 3).

### 1.2.3 Éléments de thermodynamique des surfaces cristallines

Considérons une transformation réversible au cours de laquelle on effectue une variation de chaleur, de déformation et de nombre de particules. On peut alors écrire d'après les premiers principes, la variation d'énergie interne sous la forme :

$$dU^{\text{Syst}} = TdS^{\text{Syst}} + dW^{\text{Elast}} + \mu_i dN_i$$

Dans cette expression,  $dW^{\text{Elast}} = \sigma_{ij} d\varepsilon_{ij} V$  est la variation d'énergie élastique dans le solide. Elle généralise le terme  $-PdV$  valable pour un fluide. Notons en effet que dans le cas d'une pression hydrostatique  $\sigma_{ij} = -P\delta_{ij}$  où  $\delta_{ij}$  est le symbole de Kronecker (= 1 pour  $i = j$  sinon nul)  $\sigma_{ij} d\varepsilon_{ij} V$  devient  $-PVd\varepsilon_{ii}$ , or  $d\varepsilon_{ii} = dV/V$  est la variation de volume due à la déformation élastique d'où  $\sigma_{ij} d\varepsilon_{ij} V \equiv -PdV$  dans le cas d'un fluide. On peut alors définir à partir de  $dU^{\text{Syst}}$  l'excès d'énergie interne à la surface

$$dU^{\text{Surf}} = TdS^{\text{Surf}} + dW^{\text{Elast, Surf}} + \mu_i dN_i^{\text{Surf}}$$

qui compte tenu de l'expression (1.21) s'écrit :

$$dU^{\text{Surf}} = TdS^{\text{Surf}} + (\sigma_{ij} d\tilde{\varepsilon}_{i3} + \tilde{s}_{\alpha\beta} d\varepsilon_{\alpha\beta}) A + \mu_i dN_i$$

avec  $i, j = 1, 2, 3$  et  $\alpha, \beta = 1, 2$  et où on a utilisé la convention d'Einstein pour les tenseurs. Cette expression n'est pas la plus générale puisqu'il est possible d'imaginer un processus au cours duquel il y a à la fois création de surface à déformation constante (par clivage) et déformation de surface à nombre d'atomes constant (par déformation élastique). L'expression la plus générale de l'excès d'énergie interne à la surface devient donc :

$$dU^{\text{Surf}} = TdS^{\text{Surf}} + (\tilde{s}_{\alpha\beta}d\varepsilon_{\alpha\beta} + \sigma_{ij}d\tilde{\varepsilon}_{i3})A + \gamma dA^{\text{Cré}} + \mu_i dN_i \quad (1.25)$$

avec  $i, j = 1, 2, 3$  et  $\alpha, \beta = 1, 2$ . Soulignons que  $U^{\text{Surf}}$  reste une fonction de  $S^{\text{Surf}}$ ,  $A$  et  $N^{\text{Surf}}$  même si la variation d'aire peut résulter de deux processus et donc s'écrire  $dA = dA^{\text{cré}} + dA^{\text{déf}}$  où  $dA^{\text{cré}}$  correspond à la variation d'aire due à la création de surface et  $dA^{\text{déf}}$  la variation d'aire due à la déformation de la surface. L'expression intégrée de (1.25) reste donc l'équation d'Euler de surface (1.9) et non pas  $U^{\text{Syst}} = TS^{\text{Syst}} + \sigma_{ij}\varepsilon_{ij}V + \tilde{s}_{\alpha\beta}A^{\text{déf}} + \gamma A^{\text{cré}} + \mu_i N_i$  qui n'aurait pas de sens puisqu'il n'existe pas une aire créée et une aire déformée mais simplement une aire dont les éventuelles variations peuvent se faire par création à déformation constante ou déformation à nombre d'atomes constant. Les expressions ainsi obtenues de l'énergie interne sont les mêmes pour un liquide ou pour un solide à condition de substituer  $\sigma_{ij}d\varepsilon_{ij}V$  à la place de  $-PdV$ . De même les expressions de tous les autres potentiels thermodynamiques sont identiques à celles obtenues pour un fluide à condition à nouveau de substituer  $\sigma_{ij}d\varepsilon_{ij}V$  à la place de  $-PdV$ . Cela donne donc :

$$\left\{ \begin{array}{l} U^{\text{Surf}} = TS^{\text{Surf}} + \gamma A + \sum_i \mu_i N_i^{\text{Surf}} \\ F^{\text{Surf}} = \gamma A + \sum_i \mu_i N_i^{\text{Surf}} \\ H^{\text{Surf}} = TS^{\text{Surf}} + \sum_i \mu_i N_i^{\text{Surf}} \\ G^{\text{Surf}} = \sum_i \mu_i N_i^{\text{Surf}} \\ \Omega^{\text{Surf}} = \gamma A \end{array} \right. \quad (1.26)$$

Ces expressions sont équivalentes à celles obtenues pour une surface liquide. Il est en particulier important de noter que  $\gamma A$  est toujours l'excès de grand potentiel à la surface. Les variations de ces potentiels issues des premiers principes sont par contre différentes dans le cas d'un fluide ou d'un solide.

Elles s'écrivent donc pour la surface d'un solide :

$$\left\{ \begin{array}{l} dU^{\text{surf}} = TdS^{\text{surf}} + (\tilde{s}_{\alpha\beta}d\varepsilon_{\alpha\beta} + \sigma_{i3}d\tilde{e}_{i3})A + \gamma dA + \sum_i \mu_i dN_i^{\text{Surf}} \\ dF^{\text{Surf}} = \gamma dA + (\tilde{s}_{\alpha\beta}d\varepsilon_{\alpha\beta} + \sigma_{i3}d\tilde{e}_{i3})A + \sum_i \mu_i dN_i^{\text{Surf}} \\ dH^{\text{Surf}} = TdS^{\text{Surf}} + \sum_i \mu_i dN_i^{\text{Surf}} \\ dG^{\text{Surf}} = \sum_i \mu_i dN_i^{\text{Surf}} \\ d\Omega^{\text{Surf}} = \gamma dA + (\tilde{s}_{\alpha\beta}d\varepsilon_{\alpha\beta} + \sigma_{i3}d\tilde{e}_{i3})A \end{array} \right. \quad (1.27)$$

Notons que pour une surface libre de toute contrainte externe (cas de la surface libre (001) d'un solide dans notre repère), l'équilibre mécanique implique  $\sigma_{i3} = 0$  à la surface (voir appendice A). Les équations (1.27) sont donc simplifiées en conséquence.

Il est alors aisé d'établir l'équation de Gibbs Duhem de surface en comparant la variation de  $U$  issue des premiers principes (voir (1.25)) à sa différentielle mathématique  $dU^{\text{Surf}} = d(TS^{\text{Surf}} + \gamma A + \sum_i \mu_i N_i^{\text{Surf}})$  (voir (1.9)) et en notant que  $dA = dA^{\text{cré}} + dA^{\text{déf}}$ . On obtient ainsi l'équation de Gibbs Duhem de surface sous la forme :

$$d\gamma = -S^{\text{Surf}}dT/A + (\tilde{s}_{\alpha\beta} - \gamma\delta_{\alpha\beta})d\varepsilon_{\alpha\beta} + \sigma_{i3}d\tilde{e}_{i3} - \Gamma_i^{\text{Surf}}d\mu_i$$

où  $\delta_{\alpha\beta}$  le symbole de Kronecker et  $\Gamma_i^{\text{Surf}} = N_i^{\text{Surf}}/A$  la densité d'excès de surface de l'espèce  $i$ . Identifiant cette expression à une différentielle on obtient les dérivées partielles suivantes :

$$\begin{aligned} \partial\gamma/\partial T|_{\mu_i, d\varepsilon_{\alpha\beta}, d\tilde{e}_{i3}} &= -\frac{S^{\text{Surf}}}{A} \\ \partial\gamma/\partial\varepsilon_{\alpha\beta}|_{T, \mu_i, d\tilde{e}_{i3}} &= \tilde{s}_{\alpha\beta} - \gamma\delta_{\alpha\beta} \quad \text{et} \quad \partial\gamma/\partial\mu_i|_{T, d\varepsilon_{\alpha\beta}, d\tilde{e}_{i3}} = -\Gamma_i \end{aligned} \quad (1.28)$$

Cette dernière expression est particulièrement intéressante. Elle peut s'écrire sous la forme dite de l'équation de Shuttleworth [5] :

$$\tilde{s}_{\alpha\beta} = \gamma\delta_{\alpha\beta} + \left. \frac{\partial\gamma}{\partial\varepsilon_{\alpha\beta}} \right|_{T, \mu_i, d\tilde{e}_{i3}} \quad (1.29)$$

Il est alors aisé de voir que le travail de déformation de surface  $\tilde{s}$  est lié au travail de création de surface  $\gamma$ . Plus précisément, pour un liquide que l'on ne peut pas déformer à nombre d'atomes constant et donc pour lequel,  $\partial\gamma/\partial\varepsilon_{\alpha\beta}|_{T, \mu_i, d\tilde{e}_{i3}} = 0$ , on obtient  $\tilde{s}_{\alpha\beta} = \gamma\delta_{\alpha\beta}$ . Ainsi pour un liquide, il n'y a pas lieu de distinguer les deux quantités  $\tilde{s}_{\alpha\beta}$  et  $\gamma$ . C'est pour cette raison que dans la littérature  $\gamma$  est parfois appelée tension de surface. En ce qui nous concerne, nous nous en tiendrons aux termes de travaux de création de surface pour  $\gamma$  et de contrainte de surface pour  $\tilde{s}$ <sup>8</sup>. Afin d'insister

<sup>8</sup>Notons que pour un corps pur, l'expression (1.11), devenant  $\gamma = f^{\text{Surf}}$ , on peut identifier  $\gamma$  avec la densité d'énergie de surface. C'est ce que nous ferons par la suite en confondant ces deux grandeurs.

sur l'origine physique différente de ces deux quantités, nous exprimerons l'une en  $\text{Jm}^{-2}$ , l'autre en  $\text{Nm}^{-1}$ . Notons que les termes anglo-saxons de « surface tension » pour  $\gamma$  et de « surface stress » pour  $\bar{s}$  permettent plus facilement de différencier ces deux grandeurs que le terme français vague de tension de surface.

Soulignons pour être complet que nous n'avons ici considéré que le cas d'une interface plane entre un cristal et le vide. Le cas de la surface courbe d'un solide ou des interfaces courbes est plus complexe et dépasse le cadre que nous nous sommes fixés dans cet ouvrage (voir cependant les exercices VI et VII).

## 1.3 Détermination expérimentale et théorique de $\gamma$ et $s$

### 1.3.1 Mesure de $\gamma$ pour un liquide

Il existe un grand nombre de méthodes de mesure de  $\gamma$  d'un liquide (pour une revue voir [6]). La plupart sont fondées sur l'étude de la forme d'équilibre d'une goutte liquide dans diverses situations expérimentales. Nous en décrivons succinctement deux basées sur l'étude de la forme d'équilibre d'une goutte déposée ou de la montée d'un liquide dans un capillaire. Toutes deux font appel à l'influence d'un champ de force extérieur (la gravité) sur le système, point que nous avons jusqu'à présent soigneusement évité dans les raisonnements.

#### 1.3.1.1 Méthode de la goutte déposée

Considérons une goutte liquide déposée sur un substrat (figure 1.10).

Un point B situé à la côte  $z$  sous le sommet de la goutte est soumis à une surpression par rapport à la pression extérieure. En l'absence de tout autre champ que la gravité cette surpression s'exprime sous la forme :

$$\Delta P(z) = \Delta P_0 + \Delta \rho g z$$

où  $\Delta P_0$  est la différence de pression à l'altitude de référence choisie au sommet de la goutte,  $\Delta \rho$  la différence de masse volumique entre les phases de part et d'autre de la surface de la goutte et  $g$  l'accélération de la gravité. L'équilibre entre la pression hydrostatique et la pression capillaire donne alors (voir (1.2)) :

$$\Delta \rho g z = \gamma \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} - \frac{1}{R_3} - \frac{1}{R_4} \right)$$

où  $R_1$  et  $R_2$  sont les rayons principaux de courbure en B<sup>9</sup>. Plus exactement, nous noterons  $R_1$  le rayon du cercle osculateur contenu dans le plan de la

---

<sup>9</sup>C'est-à-dire les rayons des cercles osculateurs (inscrits dans la goutte) tangents en B.

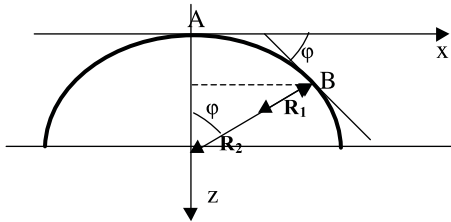


FIG. 1.10 – Goutte liquide déposée sur un substrat. Le sommet de la goutte A est en  $x = z = 0$ . Le point B de coordonnées  $x, z$  est caractérisé par l'angle  $\varphi$  et par les rayons  $R_1$  et  $R_2$  des cercles osculateurs. Dans ce cas axisymétrique<sup>10</sup>, les rayons  $R_1$  et  $R_2$ , bien que dans des plans perpendiculaires, sont colinéaires, ce qui n'est pas le cas pour un système non axisymétrique (voir figure 1.11).

figure et  $R_2$  le rayon du cercle osculateur contenu dans le plan perpendiculaire à la figure. Les rayons  $R_3$  et  $R_4$  sont les rayons de courbure principaux en A.

Généralement, l'axe  $Oz$  est un axe de symétrie de la goutte d'où  $R_3 = R_4 = R_0$ , ce qui donne :

$$\Delta\rho g z = \gamma \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) - \frac{2\gamma}{R_0}$$

Le profil de la goutte peut être décrit par une courbe paramétrique  $x(u), z(u)$  dans le plan méridien  $(x, z)$  où  $u$  est l'abscisse curviligne. Du fait de l'axisymétrie de la goutte, les deux rayons de courbure principaux sont colinéaires (figures 1.10 et 1.11). Dans ce cas, de simples considérations géométriques (voir figure 1.11) permettent d'écrire ces deux rayons de courbure sous la forme :

$$R_1 = du/d\varphi \quad \text{et} \quad R_2 = x/\sin\varphi$$

où  $\varphi$  est l'angle entre la tangente à la surface au point  $(x, z)$  et l'horizontale (figure 1.10).

L'équation d'équilibre du profil de la goutte s'écrit alors :

$$\frac{1}{x} \frac{d}{dx} (x \sin\varphi) = \frac{\Delta\rho g}{\gamma} z + \frac{2}{R_0}$$

Ainsi le profil de la goutte (ou plus exactement l'écart du profil par rapport à une sphère) ne dépend que du rapport  $\Delta\rho/\gamma$ . Cependant, l'équation différentielle précédente n'étant pas intégrable analytiquement, seule la comparaison entre le profil expérimental et un profil simulé numériquement permet de remonter à la valeur de  $\gamma$  avec une précision ne dépendant que de la précision de mesure du profil. La mesure du profil est généralement obtenue à partir d'une photographie de la goutte. Soulignons quand même l'existence d'autres

<sup>10</sup>Dans ce cas particulier, l'axe de symétrie est l'axe  $Oz$ .

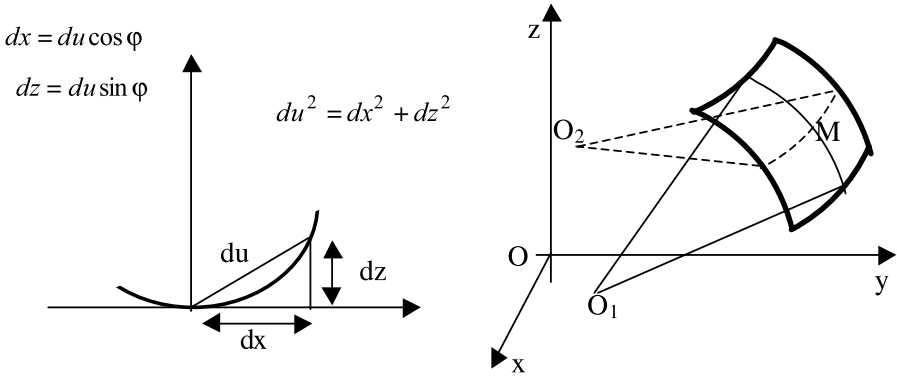


FIG. 1.11 – Relations géométriques entre les coordonnées locales (abscisse curviligne  $u$  et angle  $\varphi$ ) et les coordonnées cartésiennes. On peut pour un élément de surface quelconque centré autour du point  $M$ , définir deux cercles osculateurs de rayons respectifs  $R_1 = O_1M$  et  $R_2 = O_2M$  dans deux plans perpendiculaires  $xOz$  et  $xOy$ . Dans le cas où la surface est axisymétrique, les deux rayons de courbure sont colinéaires (pour s'en convaincre, tracer le cas particulier d'une surface sphérique ou cylindrique). C'est le cas de la goutte liquide axisymétrique de la figure 1.10.

méthodes basées sur le même principe de l'étude du profil mais dans d'autres configurations (goutte tombante par exemple).

Sur le tableau 1.2 sont données les valeurs de  $\gamma$  (en  $\text{mJ}/\text{m}^2$ ) mesurées à la température de fusion pour divers corps purs avec la méthode de la goutte (d'après l'article de revue [7]). Les nombres en italique correspondent aux températures de fusion (en K).

### 1.3.1.2 Méthode de la montée capillaire

Un tube circulaire de section droite de rayon  $r$  est partiellement immergé dans un liquide mouillant (figure 1.12). On observe alors que le liquide s'élève dans le tube et forme, à une certaine hauteur  $h$ , un ménisque sphérique (du fait de la symétrie axiale du tube). La loi de Laplace (1.2) donne alors la variation de pression de part et d'autre de la surface du ménisque sous la forme :

$$\Delta\rho gh = \frac{2\gamma}{R}$$

où  $R$  est le rayon du ménisque. Compte tenu de la concavité du ménisque, la pression  $P$  à la surface du liquide (mais dans le liquide) s'écrit  $P = P_0 - \Delta P$ , et la pression dans le tube au même niveau que la surface du liquide dans le récipient s'écrit  $P' = P + \rho gh = P_0$ . Il en ressort immédiatement la relation



TABLE 1.2 – Énergies de surface exprimées en  $\text{mJ}/\text{m}^2$  (première ligne) mesurées à la température de fusion en K (deuxième ligne) des différents éléments de la classification périodique d'après [7].

[Li]	[Be]											[B]	[C]	[N]	[O]	[F]	[Ne]
398	1390																
454	1560																
[Na]	[Mg]											[Al]	[Si]	[P]	[S]	[Cl]	[Ar]
191	559											914	865				
371	922											933	1685				
[K]	[Ca]	[Sc]	[Ti]	[V]	[Cr]	[Mn]	[Fe]	[Co]	[Ni]	[Cu]	[Zn]	[Ga]	[Ge]	[As]	[Se]	[Br]	[Kr]
115	361		1650	1950	1700	1090	1872	1873	1778	1360	782	718	621		106		
336	1112		1943	2175	2130	1517	1809	1768	1726	1357	693	303	1210		494		
[Rb]	[Sr]	[Y]	[Zr]	[Nb]	[Mo]	[Tc]	[Ru]	[Rh]	[Pd]	[Ag]	[Cd]	[In]	[Sn]	[Sb]	[Te]	[I]	[Xe]
85	303		1480	1900	2250		2250	2000	1500	903	570	556	544	367	180		
313	1041		2125	2740	2890		2523	2233	1825	1234	594	430	505	904	723		
[Cs]	[Ba]	[La]	[Hf]	[Ta]	[W]	[Re]	[Os]	[Ir]	[Pt]	[Au]	[Hg]	[Tl]	[Pb]	[Bi]	[Po]	[At]	[Rn]
70	277	720	1630	2150	2500	2700	2500	2250	1800	1140	498	464	468	378			
302	1002	1193	2500	3287	3680	3453	3300	2716	2042	1336	234	577	601	545			

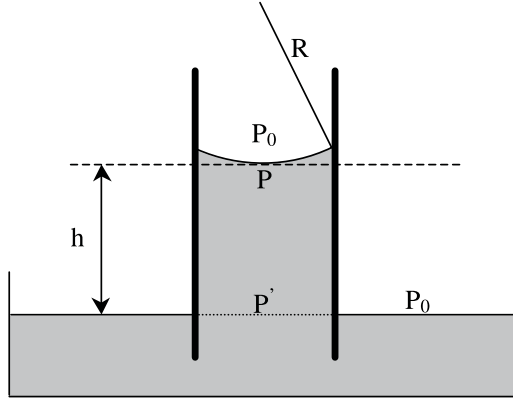


FIG. 1.12 – Montée d'un liquide dans un capillaire. La pression extérieure est  $P_0$  (les ménisques en bordure du récipient horizontal et à l'extérieur du tube ne sont pas représentés).

précédente<sup>11</sup>. On peut donc déduire de la mesure de la montée de liquide dans le capillaire (relevée pour la première fois par Léonard de Vinci) la valeur de  $\gamma$ .

## 1.3.2 Mesure de $\gamma$ pour un cristal

### 1.3.2.1 Méthode de clivage réversible

Le travail de création de surface à nombre d'atomes constant d'une face d'indices  $(hkl)$  ne peut être déterminé que par une expérience de clivage. Il s'agit alors de prendre un cristal et de le séparer (de façon réversible) en deux parties parallèles à la surface  $(hkl)$  incriminée.

Le travail isotherme (réversible) ainsi mesuré est égal à  $W^{\text{crea}} = 2\gamma_{(hkl)}A_{(hkl)}$ . La méthode est rendue délicate par le fait que tous les plans ne sont pas nécessairement des plans de clivage. Plus précisément, le clivage devant être réversible, la méthode consiste à mesurer la force nécessaire à la propagation réversible d'une fracture [8, 9]. Il est alors nécessaire de connaître les constantes élastiques du cristal pour déduire d'un simple équilibre énergétique la valeur de  $\gamma$ . Malgré les difficultés de la méthode, un grand nombre de cristaux ont ainsi été étudiés [8, 9]. Dans le tableau 1.3 sont reportées quelques valeurs ainsi mesurées par [8] et [9]. Notons que dans ces mesures anciennes, l'état de propreté de la surface n'était pas garanti. Nous avons cependant vu (équation (1.14)) (rediscuté dans la partie 5) qu'une adsorption étrangère abaisse l'énergie de surface. Les valeurs du tableau 1.3 peuvent donc être entachées d'erreurs importantes. Nous allons voir dans le paragraphe suivant que

<sup>11</sup>Notons qu'il est généralement plus commode d'introduire l'angle de contact  $\alpha$  entre le ménisque et le tube de rayon de telle façon que  $R = r \cos \alpha$  où  $r$  est le rayon du tube.

TAB. 1.3 – Exemples de valeurs d'énergie de surface en  $\text{mJ}/\text{m}^2$  obtenues par la méthode de clivage [8, 9].

K	KCl	NaCl	Pb	Zn	Ge	MgO	Si	Al	Al	Ag	Ag	Au	W
(110)	(100)	(100)	(111)	(0001)	(111)	(100)	(111)	(111)	(100)	(111)	(100)	(111)	(111)
150	150	170	780	910	1100	1200	1240	1700	1940	1700	1950	2220	5650

l'étude du profil d'équilibre d'un petit cristal permet d'accéder à l'anisotropie de surface.

### 1.3.2.2 Anisotropie de $\gamma$ et forme d'équilibre : théorème de Wulff

À partir de la forme d'un cristal, il est possible de déterminer l'anisotropie de  $\gamma$ . On peut représenter l'anisotropie de surface de  $\gamma$  en générant une surface (appelée gamma-graphe) à partir du lieu des extrémités du vecteur d'origine O quelconque de direction  $[hkl]$  et de longueur égale à  $\gamma(hkl)$  ( $h, k, l$  étant les cosinus directeurs de la normale à la surface considérée). Dans le cas d'un liquide ( $\gamma$  isotrope), cette surface est une sphère. L'anisotropie cristalline se traduit par des déviations à la sphéricité.

On peut avoir facilement accès au gamma-graphe en étudiant la forme d'équilibre de petits cristaux (petits pour que la forme d'équilibre puisse être atteinte dans des temps raisonnables) portés à une température suffisamment haute (pour que la diffusion de surface soit activée sans toutefois qu'il y ait d'évaporation notable). Afin de le démontrer considérons comme Curie et Wulff [10, 11] que la forme d'équilibre d'un cristal est celle qui minimise le travail de création de surface<sup>12</sup>. Il s'agit donc de trouver l'équation d'équilibre d'une surface délimitant un volume  $V$  tel que l'intégrale  $\iint \gamma(n) dA$  où  $n$  est le vecteur unitaire normal à l'élément de surface  $dA$  est minimale<sup>13</sup>. Pour simplifier nous ne considérerons qu'un cas à 2 dimensions. La surface du cristal est alors une courbe fermée et on doit à l'équilibre minimiser l'intégrale curviligne  $\int \gamma(n) dl$ . Supposons que la courbe d'équilibre ait pour équation  $z = f(x)$ . la normale à la courbe en M a pour cosinus directeurs (figure 1.13) :

$$\left( -p/\sqrt{1+p^2}, 1/\sqrt{1+p^2} \right) \quad \text{où } p = dz/dx \text{ est la pente en M.}$$

À l'équilibre on doit donc minimiser l'intégrale :

$$I = \int_L \gamma(n) dl = \int_{L'} \gamma(p) \sqrt{1+p^2} dx$$

<sup>12</sup>Dans la sixième partie de l'ouvrage, dédiée à la croissance cristalline, nous redonnerons une autre démonstration du théorème de Wulff valable pour des cristaux polyédriques ne comportant pas de partie courbe. Cette seconde démonstration, plus simple mais moins rigoureuse, peut éventuellement être vue avant celle-ci.

<sup>13</sup>Le cristal est supposé non contraint et libre de toute contrainte de surface.

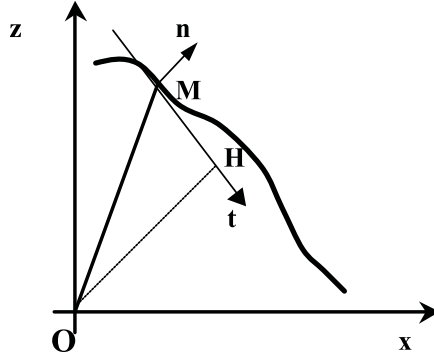


FIG. 1.13 – Définition en un point M d'une courbe, de la tangente ( $t$ ), de la normale ( $n$ ), et de la distance OH normale à la tangente à la courbe en M.

où  $L'$  est la projection de  $L$  (longueur de la courbe  $L = \int dl$ ) sur l'axe  $Ox$ . Nous utiliserons la méthode des multiplicateurs de Lagrange (voir par exemple [12]) qui nous apprend que pour minimiser l'intégrale  $I$  avec la contrainte d'une aire de surface  $A = \int_{L'} z dx$  constante, il suffit de minimiser l'intégrale  $I - \lambda A$  c'est-à-dire :

$$\int_{L'} G(z, p) dx = \int_{L'} [\gamma(p) \sqrt{1 + p^2} - \lambda z] dx = \int_{L'} [\beta(p) - \lambda z] dx$$

où nous avons posé  $\beta(p) = \gamma(p) \sqrt{1 + p^2}$ . On montre alors dans tous les ouvrages de calcul variationnel (voir par exemple [12]) que la fonction qui minimise cette intégrale est solution de l'équation d'Euler :

$$\frac{\partial G}{\partial z} - \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial G}{\partial p} = 0$$

qui dans notre cas particulier (à condition que les deux premières dérivées de  $\gamma(p)$  soient définies) devient<sup>14</sup> :

$$\frac{\partial \beta}{\partial p} = -\lambda x$$

que l'on écrira  $\frac{\partial \beta}{\partial p} = \lambda \frac{\partial}{\partial p} (z - xp)$  d'où avec l'expression de  $\beta$  :

$$\frac{\gamma}{\lambda} = \frac{z - xp}{\sqrt{1 + p^2}}$$

L'interprétation géométrique de cette expression est très simple si on remarque que  $\overrightarrow{OM} \cdot \vec{n} = \frac{z - xp}{\sqrt{1 + p^2}} = OH$  est la projection de O sur la tangente en M à

<sup>14</sup>Pour une discontinuité de pente par exemple en  $p = 0$ , la solution est  $z(0) = \gamma(0)/\lambda$ .

la courbe décrivant la surface (ici le contour) du cristal. Ainsi l'expression précédente devient :

$$OH = \frac{\gamma}{\lambda} \quad (1.30)$$

La forme d'équilibre est donc donnée par l'enveloppe interne des perpendiculaires à tous les vecteurs  $\gamma(n)$  : c'est ce que l'on appelle le théorème de Wulff [11]. Inversement, il est possible pour un cristal ayant atteint sa forme d'équilibre de relever les distances OH et d'en déduire la surface  $\gamma(n)$ . Sur la figure 1.14 sont reportés deux gamma-graphes (en traits pleins) ainsi que la forme d'équilibre (en pointillés) obtenue par la construction de Wulff. Sur la figure de gauche, la forme d'équilibre ne comporte que des faces planes correspondant à des points de rebroussements du gamma-graphe (les intersections des normales à ces points de rebroussement déterminent le plus petit polyèdre convexe qu'est la forme d'équilibre). Les surfaces normales à OA et à OC sont des faces stables. La face normale à OB n'existe pas sur la forme d'équilibre. Sur la figure de droite, la forme d'équilibre présente des parties courbes. Tout l'arc AB de  $\gamma(p)$  contribue à la forme d'équilibre tandis que l'arc restant détermine seulement le point anguleux de cette forme d'équilibre.

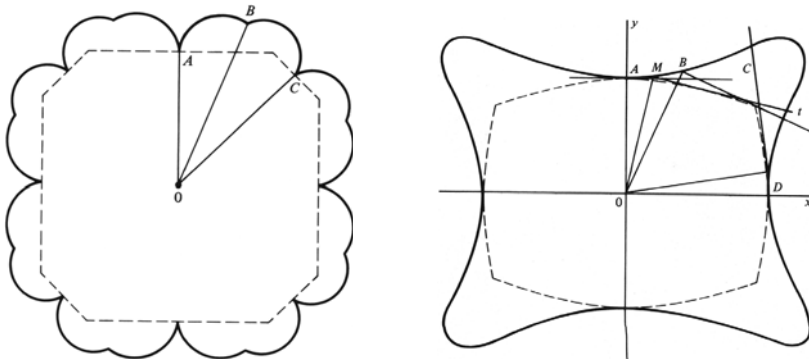


FIG. 1.14 – Deux formes différentes du gamma-graphe (en trait continu) et la forme d'équilibre en résultant (en traits pointillés). Dans le cas de gauche, on voit que les faces F correspondent à des points anguleux du gamma-graphe. Plus précisément, la face perpendiculaire à OA est une face F stable alors que la face perpendiculaire à OB est instable (voir texte). Dans le cas de droite, le gamma-graphe ne présente pas de points anguleux, de ce fait les facettes du cristal sont arrondies (figures extraites de [13]).

Il est donc possible par construction inverse de déduire le gamma-graphe de la forme d'équilibre expérimentale. Dans le cas du polyèdre, l'étude de la forme d'équilibre permet donc de mesurer le rapport  $\gamma_1/\gamma_2$  des énergies de surface de deux facettes mais pas l'énergie de surface de l'une des facettes. Notons cependant que dans le cas de la figure de gauche, seuls certains points

de rebroussement sont accessibles et que dans le cas de celle de droite, seul l'arc AB est ainsi accessible.

Notons enfin : (i) que le théorème de Wulff peut se généraliser à trois dimensions, (ii) que lorsque le cristal est déposé sur un substrat étranger la forme d'équilibre est la même que celle d'un cristal libre mais tronquée (la hauteur de la troncature dépendant aussi de l'énergie d'interface entre les deux cristaux-théorème de Wulff-Kaishew [14] démontré dans la partie 6 et voir [15]), (iii) que pour de très petits cristaux les termes de contraintes de surface doivent également jouer un rôle ici négligé.

Pour être complet signalons des travaux récents permettant une mesure absolue d'énergie de surface (voir par exemple [16, 17]). Ces travaux sont basés sur le fait que, comme nous le démontrerons au chapitre 2 (2.1.3), l'extension latérale d'une facette de la forme d'équilibre  $x_F$  est proportionnelle à l'énergie de formation de la marche limitant la lisière  $\beta_1$ . Ainsi, l'étude de l'évolution avec la température  $T$  du rapport  $x_F(T)/x_F(0) = \beta_1(T)/\beta_1(0)$  moyennant quelques hypothèses supplémentaires sur la forme analytique de  $\beta_1(T)$  et une estimation de  $x_F(0)$ , permet-elle d'obtenir l'énergie de lisière  $\beta_1(T)$ . Enfin, l'étude expérimentale du rapport  $h_1(T)/x_F(T) = \gamma_1(T)/\beta_1(T)$  permet d'extraire la valeur  $\gamma_1(T)$ . Bien que dépendant d'un certain nombre d'hypothèses, les valeurs ainsi trouvées sont en bon accord avec les valeurs calculées. Soulignons également une autre méthode basée sur trois expériences [17]. La première consiste en l'étude de la forme d'équilibre tridimensionnelle donnant accès (à partir du théorème de Wulff) au rapport  $\gamma_1/\gamma_2 = h_1/h_2$ . La seconde expérience consiste en une étude complète de la forme d'équilibre bidimensionnelle d'un îlot 2D donnant accès au rapport  $\beta_1/\tilde{\beta}_1$  où  $\tilde{\beta}_1$  est la rigidité de marche, la troisième expérience basée sur l'étude des fluctuations thermodynamiques d'une marche isolée (voir 2.1.3, chapitre 2) donnant accès à la valeur de  $\tilde{\beta}_1$ . Les trois expériences conjointes donnent donc accès à l'énergie de surface absolue sans aucune hypothèse complémentaire. Cette méthode récemment proposée n'a pour l'instant été utilisée que dans le cas de la surface (111) du silicium [17].

### 1.3.3 Mesure de $\tilde{s}$ pour une surface cristalline

Historiquement, trois méthodes de détermination expérimentale du tenseur de contraintes de surface (« surface stress ») se sont succédés. Ces trois méthodes concernent des surfaces possédant un axe de symétrie strictement supérieur à 2, pour lesquelles le tenseur des contraintes de surface est un scalaire noté  $\tilde{s}$ .

(i) Dans les années 1960-1970, la méthode principale était basée sur le modèle de la goutte liquide. En effet, la surpression régnant dans une goutte liquide de rayon  $R$  est donnée par la relation de Laplace  $\Delta P = 2\gamma/R$  où  $\gamma$  est l'énergie de surface de la goutte. Par analogie, on écrit pour une sphère cristalline  $\Delta P = 2\tilde{s}/R$  (voir exercice VIII) où  $\tilde{s}$  est le tenseur de contraintes de

surface du cristal supposé élastiquement isotrope<sup>15</sup>. Définissant alors la variation de volume induite par cette pression supplémentaire  $\Delta V/V = -K\Delta P$ , où  $K$  est le coefficient de compressibilité volumique, on obtient alors, pour une sphère de rayon  $R$  taillée dans un cristal, (supposé cubique et donc pour lequel dans ces conditions  $\Delta V/V = 3\Delta a/a$ ), une variation de paramètre cristallin (par rapport au paramètre  $a$  d'un cristal infini)  $\Delta a/a = -2/3.\tilde{s}K/R$ <sup>16</sup>. Les valeurs de  $\tilde{s}$  ainsi déterminées par des mesures de paramètres cristallins sont en fait des valeurs très moyennes car obtenues 1) en supposant une déformation isotrope du cristal soumis à son propre tenseur de contraintes de surface, 2) en négligeant l'anisotropie de  $\tilde{s}$ , 3) en négligeant l'effet du substrat sur lequel sont usuellement déposés les cristallites. En tout état de cause, toutes les données ainsi obtenues semblent attester de valeurs positives de  $\tilde{s}$  entraînant une contraction du paramètre cristallin des petites particules par rapport à un cristal infini (voir tableau 1.4).

TAB. 1.4 – Quelques valeurs de  $\tilde{s}$  (en mN/m) obtenues par le modèle de la goutte liquide par Wasserman et Vermaak (en haut) et par Solliard et Flueli (en bas) (d'après [18]). Noter les grandes incertitudes.

Pt : $2574 \pm 400$
Cu : $0 \pm 400$
Au : $1175 \pm 200$
Pt : $3800 \pm 700$
Au : $3100 \pm 100$

(ii) Dans les années 1990, à la suite de travaux plus anciens concernant la déformation spontanée de lames polaires à faces parallèles induite par l'asymétrie de terminaison de leurs faces, différents groupes mettent au point des méthodes de mesure du différentiel de tenseur de contraintes de surface isotrope,  $\tilde{s}$ , de lames à faces parallèles rendues dissymétriques par une adsorption étrangère sur une seule de leur face. Une des faces est alors caractérisée par  $\tilde{s}_1$ , l'autre par  $\tilde{s}_2$ . Une telle différence de contraintes entraîne une courbure spontanée de la lame (voir figure 1.15) dont le rayon de courbure  $R$  est lié à la quantité  $\Delta\tilde{s} = \tilde{s}_1 - \tilde{s}_2$  par la relation dite de Stoney [19]. Celle-ci est établie en supposant que la lame libre asymétrique prend la forme d'une calotte sphérique de rayon de courbure  $R$  :

$$\Delta s = \frac{Ee^2}{6(1-\nu)} \frac{1}{R} \quad (1.31)$$

$E$  est le module de Young et  $\nu$  le coefficient de Poisson du solide supposé isotrope (définis dans l'appendice A). Seule une détermination préalable, par

<sup>15</sup>Notons que l'isotropie ne signifie pas pour autant que  $\tilde{s}$  soit constant sur toute la surface du cristal sphérique,  $\tilde{s}$  serait donc ici une grandeur moyenne.

<sup>16</sup>Le fait que le cristal soit supposé sphérique n'est pas essentiel. Pour un cristal en forme de cube de volume  $L^3$ , on aurait  $\Delta a/a \propto \tilde{s}/L$ .

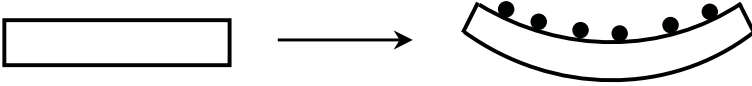


FIG. 1.15 – Courbure spontanée d’une lame mince soumise à une adsorption préférentielle sur une face de la lame. Les contraintes de surface avant adsorption sont les mêmes sur les deux faces de la lame (on les notera  $\tilde{s}_1$  caractérisée par un tenseur de contraintes de surface isotrope). Après adsorption apparaît une dissymétrie des contraintes de surface notée  $\Delta\tilde{s} = \tilde{s}_1 - \tilde{s}_2$ .

des calculs théoriques, de la valeur  $\tilde{s}_1$  d’une des faces de la lame permet de déterminer expérimentalement la valeur  $\tilde{s}_2$  de l’autre face à partir de la mesure de  $R$ <sup>17</sup>. Les valeurs de  $\tilde{s}$  ainsi déterminées sont également majoritairement positives. Un certain nombre d’entre elles sont reportées dans le tableau 1.5.

TAB. 1.5 – Quelques valeurs de  $\tilde{s}$  (en mN/m) obtenues par la méthode de la courbure (d’après [20]). Dans le cas du Si(111) sont données les valeurs des contraintes pour deux types de reconstructions différentes (voir chapitre suivant).

Si(111)7x7 : +2700
Si(100)1x2 : +380
Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ : 1000

(iii) Notons enfin que certaines surfaces telle la surface (100) du silicium présentent des domaines ( $1 \times 2$ ) et ( $2 \times 1$ ) (voir chapitre suivant) caractérisés par des valeurs différentes de  $\tilde{s}$ . Les discontinuités locales de  $\tilde{s}$ , à la limite entre les domaines, induisent des déplacements atomiques. L’observation de tels déplacements pourrait permettre, en utilisant un modèle élastique, de remonter au différentiel de tenseur des contraintes de surface entre les domaines [24].

(iv) Soulignons une fois de plus que, du fait de l’anisotropie cristalline, la valeur de  $\tilde{s}$  dépend de la face cristalline considérée. De façon analogue au gamma-graphe (voir figure 1.14) il est donc également possible de tracer le  $\tilde{s}$ -graphe d’un cristal (voir exercice XII).

### 1.3.4 Détermination théorique des énergies de surface

Plusieurs méthodes de calcul existent. Les plus simples sont basées sur un modèle de liaisons coupées, d’autres sur des calculs de physique statistique, les plus complexes (et plus usitées à l’heure actuelle) font appel à des calculs de structure électronique. Nous ne verrons ici succinctement que les deux premières familles de méthodes et renvoyons le lecteur à la deuxième partie du livre pour une description de la dernière méthode.

<sup>17</sup>Dans le cas de lames maintenues à une extrémité, la forme peut s’écarter de la sphéricité. Nous renvoyons le lecteur aux articles de Ibach [21–23] pour une discussion complète de ces cas.



### 1.3.4.1 Travail de création de surface et liaisons coupées ( $T = 0$ )

Nous avons vu que le travail de création de surface d'un cristal n'est autre que le travail à fournir pour briser des liaisons assurant la cohésion du cristal. Ce travail peut donc être calculé en première approximation en comptabilisant les liaisons brisées au cours du processus de clivage. Du fait de la non équivalence des différentes directions cristallines, ce travail de clivage dépend de la face cristalline considérée. Il suffit de penser au cas des cristaux de graphite formés de plans perpendiculaires à l'axe  $c$  faiblement liés entre eux mais contenant des atomes de carbone fortement liés entre eux, pour comprendre qu'un tel cristal pourra être plus facilement clivé selon une surface perpendiculaire à l'axe  $c$  que selon une surface parallèle à l'axe  $c$ .

L'énergie de surface de la face  $(hkl)$  notée  $\gamma(hkl)$ , définie à partir du travail nécessaire pour rompre les liaisons nécessaires au clivage parallèle à la face  $(hkl)$ , peut donc être facilement calculée à partir des énergies d'interaction  $\varphi_1, \varphi_2$  et  $\varphi_3, \dots$  entre premiers, seconds troisièmes et énièmes voisins. Elle s'écrit :

$$\gamma_{hkl} = \frac{W_{hkl}}{2A_{hkl}} = \frac{1}{2A_{hkl}} [n_1(hkl) \varphi_1 + n_2(hkl) \varphi_2 + n_3(hkl) \varphi_3 + \dots] \quad (1.32)$$

où  $n_i(hkl)$  désigne le nombre de liaisons entre  $i$ -ièmes voisins à couper pour obtenir une surface de type  $(hkl)$ . Considérons à titre d'exemple le cas d'un cristal cubique centré (paramètre  $a$ ) pour lequel le nombre et les distances entre premiers, seconds et troisièmes voisins sont reportés dans le tableau 1.6 (voir figure 1.16).

TAB. 1.6 – Nombre et distance entre voisins dans le cas d'une structure cubique centrée.

	1 <sup>ers</sup> voisins	2 <sup>e</sup> voisins	3 <sup>e</sup> voisins
nombre	8	6	12
distance	$a\sqrt{3}/2$	$a$	$a\sqrt{2}$

Nous pouvons ainsi calculer  $\gamma$  pour n'importe quelle face  $(hkl)$ . Considérons ainsi par exemple le cas des faces  $(100)$ ,  $(110)$ ,  $(112)$  et  $(111)$  :

$$\gamma_{110} = \frac{2\varphi_1}{\sqrt{2}a^2} \left[ 1 + \frac{\varphi_2}{\varphi_1} + 3\frac{\varphi_3}{\varphi_1} + \dots \right] \quad (1.33)$$

$$\gamma_{100} = \frac{\varphi_1}{a^2} \left[ 2 + \frac{\varphi_2}{\varphi_1} + 4\frac{\varphi_3}{\varphi_1} + \dots \right] \quad (1.34)$$

$$\gamma_{112} = \frac{2\varphi_1}{\sqrt{3}\sqrt{2}a^2} \left[ 2 + 2\frac{\varphi_2}{\varphi_1} + 5\frac{\varphi_3}{\varphi_1} + \dots \right] \quad (1.35)$$

$$\gamma_{111} = \frac{3\varphi_1}{\sqrt{3}a^2} \left[ 1 + \frac{\varphi_2}{\varphi_1} + 2\frac{\varphi_3}{\varphi_1} + \dots \right] \quad (1.36)$$

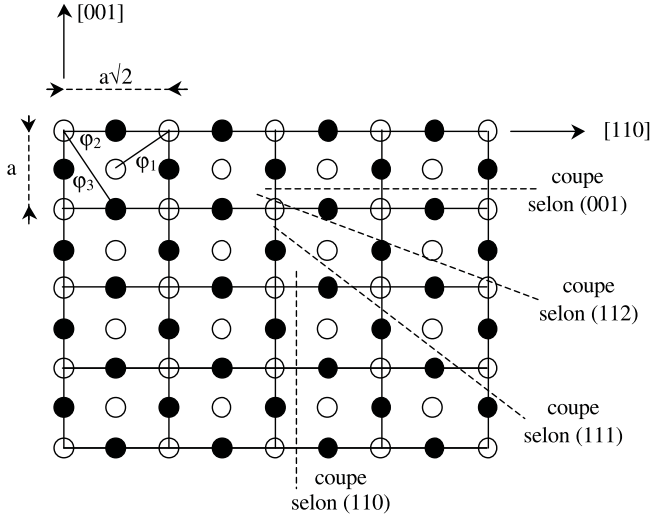


FIG. 1.16 – Vue d’une structure cubique centrée selon la direction  $[110]$  avec définition des énergies de liaison entre voisins et des directions de clivage  $(hkl)$  permettant de calculer les énergies de surface  $\gamma_{hkl}$  (à 0 K). Les cercles blancs correspondent à des atomes situés au niveau zéro, les cercles noirs à des atomes situés aux niveaux  $\pm a\sqrt{2}/2$ .

Il est donc aisé (i) de mettre en évidence l’anisotropie cristalline des cristaux, (ii) connaissant les potentiels d’interaction d’en déduire la valeur de  $\gamma_{hkl}$ . Une méthode plus générale due à Herring puis Mackenzie est reportée dans les exercices IX et X.

Cette approche possible pour un cristal est cependant plus complexe pour un liquide où la définition de l’énergie de surface ne procède pas d’un processus de clivage. On peut cependant écrire que l’énergie de surface est une fraction de la chaleur de vaporisation du liquide :

$$\gamma = \frac{Z - z}{Z} \Delta H_{vap} V^{-2/3} \quad (1.37)$$

où  $Z$  est le nombre de voisins qu’a un atome dans le volume,  $z$  le nombre de voisins qu’a un atome de surface et  $A \approx V^{2/3}$  l’aire par molécule exprimée à partir du volume molaire  $V$ . Évidemment lorsqu’on « amène » un atome du volume à la surface, son nombre de coordination décroît. De ce fait  $z < Z$ . On observe effectivement expérimentalement, une relation linéaire entre l’énergie de surface et l’enthalpie de vaporisation. Une autre façon de vérifier ce modèle de liaisons coupées est de comparer les énergies de surface mesurées et les énergies de cohésions des éléments purs, comme on peut le voir sur la figure 1.17 [25]. On observe effectivement un très bon accord entre ces deux grandeurs, validant ainsi le bien-fondé du modèle des liaisons coupées.

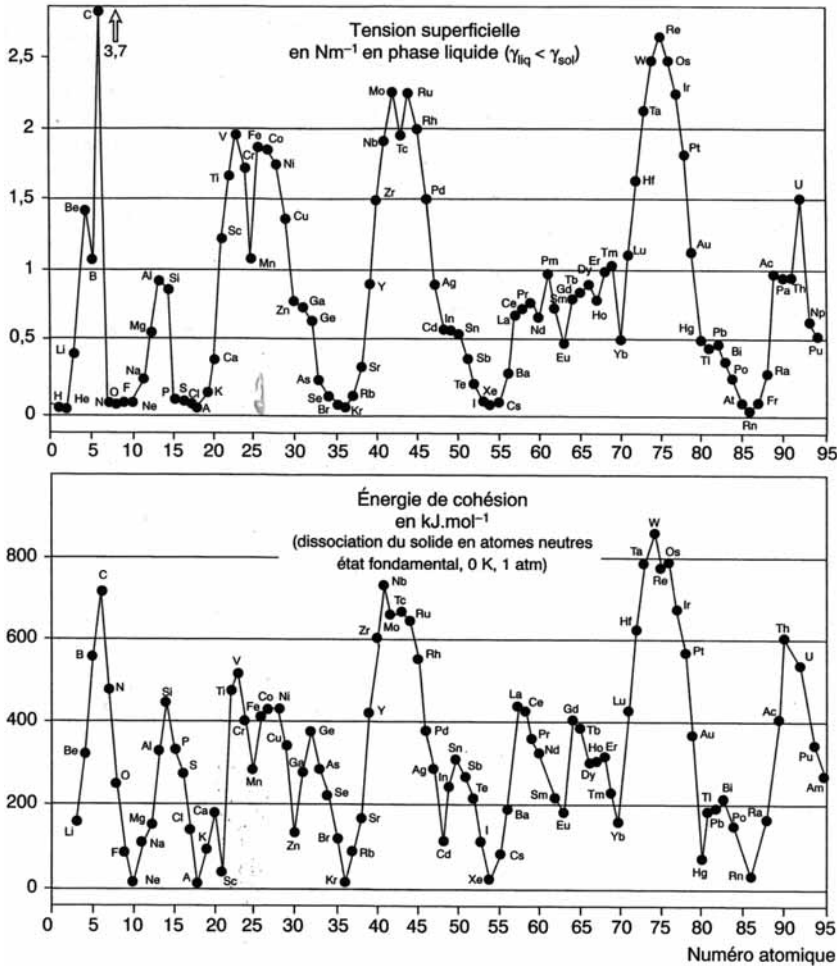


FIG. 1.17 – Comparaison des énergies de surface et de cohésion des éléments du tableau périodique. On remarque la forte adéquation entre les deux courbes (d'après [25]).

### 1.3.4.2 Énergie de surface à $T \neq 0$ et physique statistique

Des calculs plus complexes basés sur la thermodynamique statistique peuvent être effectués. Il s'agit alors (1) de modéliser la surface en équilibre avec sa vapeur (2) de calculer son énergie libre  $F = -kT \ln Z$  à partir de sa fonction de partition  $Z$  et enfin (3) d'en déduire  $\gamma = \partial F / \partial A|_{T,V,N}$ . Donnons pour exemple le cas du calcul de l'énergie de surface d'un liquide dans le cadre du modèle quasi périodique et reportons le cas du cristal en exercice I (pour une revue [26]).

Les bases de la modélisation sont les suivantes : nous considérons le liquide comme un ensemble de cellules périodiques de dimensions finies (volume  $V$ ) dans lesquelles un atome est libre de se déplacer. Par ailleurs, nous considérons que chaque atome est soumis au potentiel moyen des autres (théorie de champ moyen). L'énergie d'une particule dans une cellule peut s'écrire :

$$\varepsilon_i = \frac{p_i^2}{2m} + [\omega(r_i) - \omega(0)]$$

où le premier terme est l'énergie cinétique de la particule et le second terme la variation d'énergie en fonction de la position de la particule à l'intérieur de la cellule.  $\omega(0)$  étant l'énergie potentielle lorsque la particule est au centre de la cellule,  $\omega(r_i)$  son énergie potentielle lorsque la particule est en position  $r_i$  dans la cellule. La fonction de partition de la particule s'écrit donc à la limite classique ( $h$  est la constante de Planck) :

$$z = h^{-3} \iiint e^{-p^2/2mkT} d^3p \iiint e^{-[\omega(r_i) - \omega(0)]/kT} d^3r$$

que l'on peut écrire en utilisant la théorie cinétique des gaz pour le terme d'énergie cinétique :

$$z = \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} v_l^{\text{vol}} \quad \text{où} \quad v_l^{\text{vol}} = \iiint e^{-[\omega(r_i) - \omega(0)]/kT} d^3r$$

où  $v_l^{\text{vol}}$  définit un volume effectif dans lequel vibre une molécule appartenant au volume du liquide. La fonction de partition d'un liquide contenant  $N$  particules (mais pas de surface) peut alors s'écrire :

$$Z = z^N e^{-N\omega(0)/2kT}$$

où  $N\omega(0)/2$  est le champ moyen entre les  $N$  cellules (le facteur  $1/2$  étant introduit pour ne pas compter deux fois les interactions). L'énergie libre du liquide volumique qui s'écrit  $F^{\text{vol}} = -kT \ln Z$  devient dans ce cadre :

$$F^{\text{Vol}} = N \left[ \frac{1}{2} \omega(0) - kT \ln v_l^{\text{vol}} - \frac{3}{2} kT \ln \frac{2\pi mkT}{h^2} \right]$$

Considérons maintenant un liquide en équilibre avec sa surface. Les atomes de surface ayant un nombre de voisins plus faibles que les atomes de volume ne vibrent pas dans le même volume effectif, la fonction de partition d'une molécule de surface s'écrit :

$$z = \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} v_l^{\text{surf}} \quad \text{où} \quad v_l^{\text{surf}} = \iiint e^{-[\omega'(r_i) - \omega'(0)]/kT} d^3r$$

définit maintenant un volume effectif dans lequel vibre une molécule appartenant à la surface du liquide et  $\omega'$  l'énergie potentielle en surface.

La fonction de partition d'un liquide formé de  $N$  particules en volume dont  $N^{\text{surf}}$  particules de surface s'écrit donc :

$$Z = \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3N/2} (v_l^{\text{vol}})^{N-N^{\text{surf}}} (v_l^{\text{surf}})^{N^{\text{surf}}} \times \exp \left[ - \frac{(N - N^{\text{surf}}) \omega(0) + N^{\text{surf}} \omega'(0)}{2kT} \right]$$

Ce qui conduit à l'énergie libre du liquide contenant  $N - N^{\text{surf}}$  atomes de volume et  $N^{\text{surf}}$  atomes de surface :

$$F = N \left[ \frac{1}{2} \omega(0) - kT \ln v_l^{\text{vol}} - \frac{3}{2} kT \ln \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right) \right] + \frac{N^{\text{surf}}}{2} \left[ \omega'(0) - \omega(0) - kT \ln \frac{v_l^{\text{surf}}}{v_l^{\text{vol}}} \right]$$

d'où l'énergie de surface :

$$\gamma = \left. \frac{\partial F}{\partial A} \right|_{T,V} = \frac{1}{a} \left. \frac{\partial F}{\partial N^{\text{surf}}} \right|_{T,V} = \frac{1}{2a} \left[ \omega'(0) - \omega(0) - kT \ln \frac{v_l^{\text{surf}}}{v_l^{\text{vol}}} \right]$$

qui peut être écrite sous la forme :

$$\gamma(T) = \gamma_0 - \frac{kT}{2a} \ln \frac{v_l^{\text{surf}}}{v_l^{\text{vol}}} \quad (1.38)$$

où  $\gamma_0$  définit donc la valeur du travail de création de surface à température nulle. Il est important de noter que la liberté de mouvement d'une particule étant bien évidemment plus grande en surface qu'en volume  $v_l^{\text{surf}}/v_l^{\text{vol}} > 1$ . Le second terme de (1.38) est donc négatif ce qui implique que les vibrations moléculaires dues à l'augmentation de température ont pour effet de diminuer la valeur de  $\gamma$ , ce qui est effectivement observé expérimentalement. Les valeurs des fréquences de vibration peuvent être extraites de l'étude expérimentale des vibrations de réseau. Notons qu'expérimentalement la dépendance linéaire est effectivement observée sur une large gamme de température. Dans le cas, par exemple, des semi-conducteurs liquides, la pente mesurée expérimentalement varie entre  $-0,1$  et  $-0,3 \text{ erg cm}^{-2} \text{ K}^{-1}$ <sup>18</sup>.

### 1.3.4.3 Calculs numériques d'énergie de surface

Les paragraphes précédents concernant la détermination de l'énergie de surface par des calculs classiques de thermodynamique, sont très importants pour appréhender la physique sous-jacente. Nous verrons plus loin (2<sup>e</sup> partie)

<sup>18</sup>Il est préférable de travailler en unité S.I. mais nous avons gardé ces unités car elles sont très souvent utilisées. Dans le système international,  $1 \text{ erg} = 10^{-7} \text{ joule}$ .

comment on peut extraire également l'énergie de surface de calculs de structure électronique. De façon plus générale, il est toujours possible de calculer l'énergie de surface en comparant l'énergie de cohésion (par atome) d'un cristal infini avec l'énergie de cohésion d'un cristal semi-infini. Toutes les méthodes, maintenant classiques, de calcul de structure énergétique peuvent alors être utilisées. La description de ces méthodes dépasse le cadre fixé par cet ouvrage. Ces calculs théoriques permettent de calculer l'énergie de surface de surfaces cristallines idéales, c'est-à-dire ni reconstruites ni relaxées (voir chapitre suivant), de surfaces de cristaux dans des structures métastables comme de surfaces réelles. Un grand nombre de valeurs d'énergie de surface ont ainsi été calculées et reportées dans [28]. Nous reportons dans le tableau 1.7 quelques valeurs de l'énergie de surface calculées dans le cas idéal (sans relaxation ni reconstruction) et à température nulle, par la méthode de la fonctionnelle de densité. Notons une fois de plus l'anisotropie (valeurs différentes selon les

TAB. 1.7 – Valeurs de  $\gamma$  (en mJ/m<sup>2</sup>) calculées (par la méthode de la fonctionnelle de densité d'après [27]) à température nulle. Les éventuelles relaxations de surface qui devraient abaisser certaines valeurs ne sont pas prises en compte. De ce fait, les valeurs n'ont qu'un titre indicatif (pour une revue complète des différentes valeurs publiées voir [28]).

Ag(110),fcc	1238	K(100),bcc	142
<b>Ag(111)</b>	1172	<b>K(110),bcc</b>	135
<b>Al(100),fcc</b>	1347	<b>K(111),bcc</b>	152
<b>Al(110),fcc</b>	1271	<b>Mg(0001)</b>	792
<b>Al(111)</b>	1199	<b>Mg(1010)</b>	1030
<b>Au(100)</b>	1627	<b>Mn(111),fcc</b>	3100
<b>Au(110),fcc</b>	1700	<b>Mo(100),bcc</b>	3837
<b>Au(111)</b>	1283	<b>Na(100),bcc</b>	264
<b>Ba(100),bcc</b>	353	<b>Na(110),bcc</b>	253
<b>Ba(110),bcc</b>	376	<b>Ni(100)</b>	2426
<b>Ba(111),bcc</b>	397	<b>Ni(110)</b>	2368
<b>Be(0001)</b>	1834	<b>Ni(111)</b>	2011
<b>Bi(100)</b>	537	<b>Pb(100),fcc</b>	2302
<b>Bi(110)</b>	541	<b>Pb(110),fcc</b>	377
<b>Ca(100),fcc</b>	542	<b>P(111)</b>	321
<b>Ca(110),fcc</b>	582	<b>Pd(100)</b>	2326
<b>Ca(111),fcc</b>	567	<b>Pd(110)</b>	2225
<b>Cd(0001)</b>	593	<b>Pd(111)</b>	2225
<b>Co(0001)</b>	2775	<b>Pt(110)</b>	2819
<b>Cr(100),bcc</b>	3979	<b>Pt(111)</b>	2299
<b>Cr(110),bcc</b>	3505	<b>V(100),bcc</b>	3028
<b>Cr(111),bcc</b>	4123	<b>V((110),bcc</b>	3258
<b>Cs(100),bcc</b>	93	<b>V(111),bcc</b>	3541
<b>Cs(111),bcc</b>	92	<b>W(100),bcc</b>	2955
<b>Cu(100)</b>	2166	<b>W(110),bcc</b>	4635
<b>Cu(111)</b>	1952	<b>W(111),bcc</b>	4452
<b>Fe(100),bcc</b>	2222	<b>W(211),bcc</b>	4177
<b>Fe(110),bcc</b>	2430	<b>Zn(0001)</b>	989
<b>Fe(111),bcc</b>	2733	<b>Zr(0001)</b>	2260

faces ( $hkl$ ). Soulignons cependant que lorsqu'on compulse les différentes valeurs de l'énergie de surface calculées pour un même matériau par différentes méthodes (voir [28]), les valeurs peuvent différer de plus de 50 %!

#### 1.3.4.4 Détermination de $\tilde{s}$

Plusieurs méthodes de calcul ont été élaborées pour calculer  $\tilde{s}$  (pour une revue voir [28]). Du point de vue historique, les premières approches utilisent un modèle de forces reliées aux constantes élastiques du cristal et calculent  $\tilde{s}$  à partir de l'excès de contraintes dans la surface tel que défini au paragraphe 1.1.2. C'est ainsi qu'ont été déterminées les premières valeurs de  $\tilde{s}$  pour des halogénures alcalins [29]. En fait, à l'heure actuelle, toutes les déterminations théoriques de  $\tilde{s}$  passent par l'intermédiaire de calculs de  $\gamma$  puis par l'utilisation de la relation de Shuttleworth liant  $\tilde{s}$  à  $\gamma$  (voir formule (1.29)).

Dans les tableaux 1.8 et 1.9 est illustrée la variation de contrainte avec la structure de surface dans le cas de la surface Si(111), isotrope, et Si(100) anisotrope. Notez que si l'énergie de surface est un scalaire positif, les composantes du tenseur de contraintes peuvent être négatives ou positives. Cependant, les valeurs expérimentales et théoriques obtenues pour des surfaces relaxées (voir chapitre 3) semblent toujours être positives.

TAB. 1.8 – Sensibilité à la structure de surface de l'énergie de surface et du tenseur de contraintes de surface de la surface Si(111). La surface possédant un axe d'ordre 3 est isotrope, le tenseur de contraintes se réduit donc à un scalaire (données calculées par [30] à  $T = 0$  K).

Surface Si(111)	$\gamma$ en $mJ/m^2$	$\tilde{s}$ en $mN/m$
$1 \times 1$	1820	-680
$1 \times 1$ avec faute d'empilement	1890	140
$\sqrt{3} \times \sqrt{3}$	1590	2130
$2 \times 2$ avec adatoms	1550	2080
$2 \times 2$ avec adatoms et faute d'empilement	1590	2370
$2 \times 2$ avec adatoms dans les creux	1640	1480

TAB. 1.9 – Sensibilité à la structure de surface du tenseur de contraintes de surface de la surface Si(100). La surface est anisotrope, le tenseur de contraintes peut donc être représenté par ses deux valeurs principales,  $\tilde{s}_x$  représentant la contrainte le long des dimères et  $\tilde{s}_y$  représentant la contrainte perpendiculaire aux dimères (données calculées par [31] à  $T = 0$  K).

Surface Si(100)	$\tilde{s}_x$ en $mN/m$	$\tilde{s}_y$ en $mN/m$
$1 \times 1$	2750	930
$2 \times 1$ avec des dimères symétriques	750	-2110
$2 \times 1$ avec des dimères asymétriques	560	-560





# Chapitre 2

## Description macroscopique d'une surface cristalline

### 2.1 Classification des surfaces

Un cristal est construit par arrangement sur un réseau tri-périodique de motifs atomiques ou moléculaires. Lors de la croissance du cristal, ces motifs passent de la phase vapeur (ou liquide) à la surface du cristal où ils sont incorporés de façon différente selon le type de face. On distingue ainsi trois types de surfaces cristallines selon leurs propriétés d'incorporation, comme le montre la figure 2.1.

Ces trois types de faces sont représentées sur cette figure à partir d'un modèle de cristal (dit modèle de Kossel [32]) obtenu par empilement de motifs cubiques. Il est alors facile de voir que certaines faces sont plates à l'échelle atomique et ne possèdent aucun site « d'incorporation facile » pour les motifs (ici des petits cubes). Ces faces sont appelées faces F (pour « *flat* »). D'autres faces nommées faces S (pour « *stepped* ») sont formées d'une alternance de terrasses planes et de marches dont la hauteur correspond à un motif. Les marches sont autant de sites privilégiés pour l'incorporation de motifs lors de la croissance. Enfin il existe aussi des faces rugueuses dites K (pour « *kinked* ») comportant un grand nombre de crans permettant une incorporation facile en n'importe quel point de la surface<sup>1</sup>. Notons que les faces F contiennent au moins deux rangées denses de motifs, les faces S une seule rangée dense et les faces K aucune rangée dense de motifs. Ainsi les faces de type  $\{100\}$ ,  $\{110\}$  et  $\{111\}$  d'un cristal de NaCl par exemple, sont respectivement des faces F, S et K.

Nous allons dans ce qui suit nous intéresser plus particulièrement à la description de l'énergie de surface  $\gamma$  d'une face S ou K. Nous verrons notamment

---

<sup>1</sup>Nous reviendrons plus tard sur ces notions d'incorporation dans le chapitre consacré à la croissance.

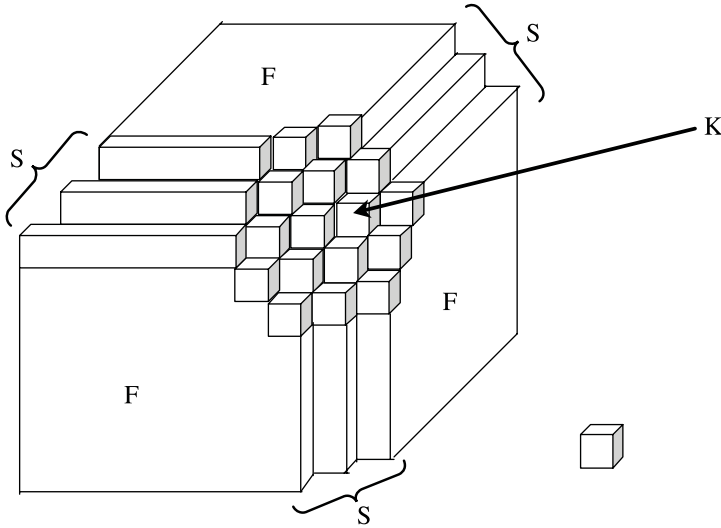


FIG. 2.1 – Cristal de Kossel (construit à partir de cubes élémentaires) définissant trois types de faces cristallines F, S ou K.

que selon les conditions, une face est susceptible de se décomposer en deux autres faces d'orientations différentes (transition de facettage).

### 2.1.1 Travail de création d'une face vicinale

Considérons une surface désorientée d'un angle  $\theta$  faible par rapport à une face plane F (figure 2.2a). Du fait de la structure atomique de la matière, une telle face est en fait formée de terrasses et de marches. Notons d'ores et déjà que, conformément à la littérature spécialisée, nous utiliserons indistinctement pour désigner la marche, les termes de marche, gradin ou lisière. Dans une première approche mésoscopique, il est possible d'oublier partiellement la structure atomique de la matière pour ne considérer que les terrasses et les marches (figure 2.2b).

Une telle face, appelée face vicinale, formée de terrasses et de marches, est une face S. Soulignons que dans le cas général, le plan moyen de la face vicinale forme les angles  $\theta$  et  $\varphi$  avec le plan horizontal de référence. Par souci de simplicité, nous ne considérons ici que le cas de faces vicinales caractérisées par l'angle  $\varphi = 0$  (on parle parfois dans ce cas de faces cylindriques). Les résultats suivants peuvent être facilement généralisés. Intéressons-nous à l'énergie de surface d'une telle face cylindrique. Celle-ci peut être écrite sous la forme  $\iint \gamma(\theta) dA$  où  $dA$  représente l'élément de surface désorienté. Il est en fait généralement plus intéressant de travailler non pas dans le repère associé à

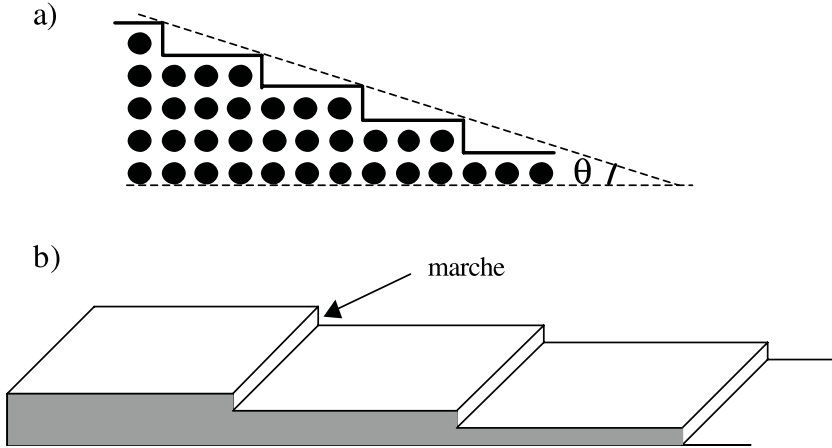


FIG. 2.2 – Face désorientée d'un angle  $\theta$  par rapport à l'horizontale. (a) Coupe du cristal mettant en évidence les atomes (points noirs) dont l'enveloppe forme des marches (ici de hauteur monoatomique). (b) Modélisation de la face vicinale constituée de terrasses (parties planes) séparées par des marches aussi appelées gradins (ou lisières).

la face mais dans un repère associé au plan horizontal dans lequel  $dA = dxdy/\cos\theta$  (voir figure 2.3).

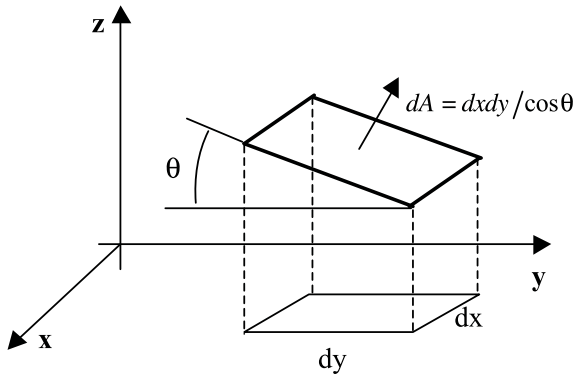


FIG. 2.3 – Relation entre l'élément de surface dans le repère de la face et dans le repère  $Oxyz$   $dA = dxdy/\cos\theta$ . Dans le cas plus général où la face forme les angles  $\theta$  et  $\varphi$  avec les axes  $Ox$  et  $Oy$ , on a bien évidemment  $dA = dxdy/\cos\theta\cos\varphi$ .

On peut donc dans ce repère, écrire l'énergie de surface sous la forme :

$$\iint \gamma(\theta)dA = \iint \beta(\theta)dxdy$$

où  $\beta(\theta)$  est une énergie de surface dite projetée (terme mal choisi puisqu'on ne peut pas projeter une énergie!) définie par :

$$\beta(\theta) = \frac{\gamma(\theta)}{\cos(\theta)} = \gamma(\theta) \sqrt{1 + p^2}$$

où  $p^2 = p_x^2$  avec  $p_x = dz/dx$  est la pente que forme la face vicinale avec le plan  $xy^2$ . Il s'agit maintenant d'évaluer l'énergie projetée  $\beta(\theta)$ . Pour cela nous allons introduire deux nouveaux ingrédients, l'énergie de lisière et l'énergie d'interaction entre marches.

### 2.1.1.1 Énergie de lisière

Rappelons que le travail de formation de surface défini par un processus de clivage nous a permis d'introduire la quantité  $\gamma$  comme l'excès de densité de grand potentiel. De façon analogue, nous pouvons créer une marche par un processus de clivage d'un cristal 3D. Au cours de ce processus on crée deux terrasses et deux marches (figure 2.4)<sup>3</sup>.

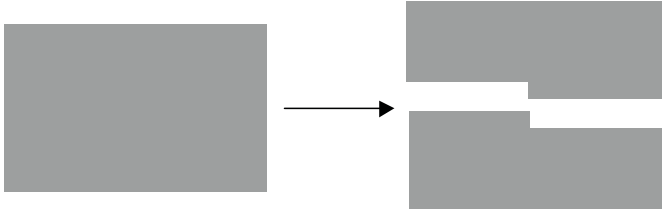


FIG. 2.4 – Création de deux surfaces et de deux marches par clivage d'un cristal 3D.

La création de la marche coûte un excédent d'énergie par rapport à la création de la surface (il y a localement en bordure de marches plus de liaisons à briser). Cet excédent d'énergie est appelé énergie de lisière. Il peut être calculé comme un excédent (à une dimension) de l'énergie de surface<sup>4</sup> et peut donc s'écrire :

$$\beta_1 = \int_{-\infty}^{+\infty} [\gamma(x) - \gamma_0] dx$$

où  $\gamma_0$  est l'énergie de surface de la terrasse loin de la marche à droite ou à gauche (les deux terrasses étant supposées avoir la même structure). Pour une surface vicinale contenant  $n$  marches (ou gradins ou lisières) indépendantes

<sup>2</sup>Soulignons que dans le cas non cylindrique, l'expression précédente devient :

$\beta(\theta, \varphi) = \gamma(\theta, \varphi) \sqrt{1 + p^2}$  avec  $p^2 = p_x^2 + p_y^2$  où  $p_y = dz/dy$ .

<sup>3</sup>On pourrait aussi cliver un cristal 2D créant ainsi simplement deux lisières comme en clivant un cristal 3D on avait créé deux surfaces (voir figure 1.17).

<sup>4</sup>Rappelons que l'énergie de surface peut être calculée comme un excédent de l'énergie de cohésion ou grand potentiel.

par unité de longueur, l'énergie excédentaire due aux gradins est  $n\beta_1$ . De simples considérations géométriques (figure 2.2) montrent qu'une face vicinale formant un angle  $\theta$  avec l'axe  $Oz$  possède  $n = \text{tg}\theta = p$  gradins par unité de longueur.

L'excédent d'énergie par unité de surface d'une face vicinale contenant  $p$  gradins par unité de longueur s'écrit donc :

$$\beta = p\beta_1$$

Cependant, lorsque les gradins sont assez proches les uns des autres, ils peuvent interagir entre eux, ce qui donne lieu à une énergie supplémentaire comme nous allons le voir maintenant.

### 2.1.1.2 Énergie d'interaction entre gradins

Plusieurs mécanismes physiques peuvent être à l'origine d'une interaction entre marches. On en considère habituellement trois : l'interaction d'origine électrostatique, l'interaction d'origine élastique et l'interaction d'origine entropique (pour une revue voir [33, 34]).

L'interaction électrostatique a pour origine la distribution de dipôles électrostatiques portée par un bord de marche. Ils sont dus à l'excès (au sens de Gibbs) de densité électronique au voisinage d'une marche (voir chapitre sur les propriétés électroniques de surface). Ces dipôles interagissent entre eux et donnent naissance à une énergie supplémentaire. Un calcul d'électrostatique donne alors une loi d'interaction entre gradins en  $1/d^2$  où  $d$  est la distance entre marches (voir exercice II).

L'interaction élastique a pour origine le champ de déformation élastique créé par les marches dans le cristal sous-jacent. En effet, du fait de leur environnement local différent (moins de liaisons), les atomes situés sur la marche ne peuvent pas avoir des positions équivalentes (dans le réseau cristallin) aux atomes de la terrasse. Cette modification locale de position atomique a pour effet de donner naissance à un champ de déformation élastique dans le cristal. Lorsque les marches sont assez proches les unes des autres, les champs dus à chaque gradin se superposent (voir figure 2.5). Le calcul de cette énergie d'interaction supplémentaire est relativement complexe (voir appendice A). Notons cependant que l'effet de la marche sur son substrat sous-jacent peut être modélisé par l'action d'une ligne de dipôles élastiques sur un substrat plan. Chacun de ces dipôles donne naissance à un champ de déformation variant en  $1/r^3$ . L'interaction entre une marche (ligne de dipôles élastiques) et un dipôle élastique distant de  $d$  est obtenue par une simple intégration le long de la ligne donnant une interaction en  $1/d^2$ . L'interaction entre deux lignes de dipôles est alors simplement obtenue en multipliant ce résultat par le nombre de dipôles sur une ligne. Le résultat essentiel est que l'énergie d'interaction élastique varie en  $1/d^2$ . Elle est répulsive entre deux marches de même nature (descendantes ou montantes) et attractive entre deux marches de nature

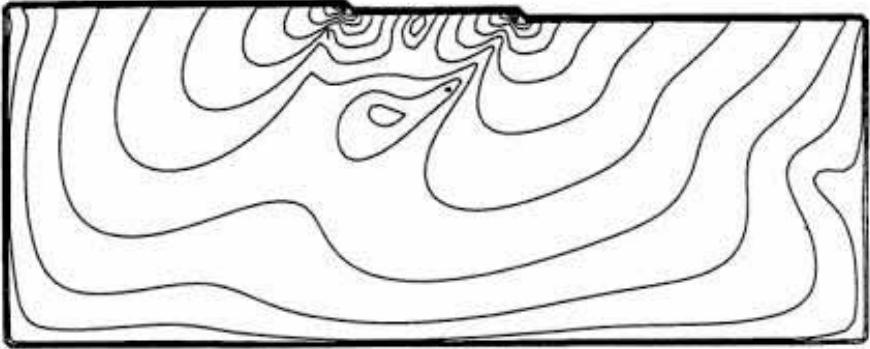


FIG. 2.5 – Déplacements atomiques dus à deux marches sur une surface (sont en fait représentés les contours du logarithme du champ de déplacement). Noter l'interaction entre les deux marches liée au recouvrement des champs de déplacement (d'après [33]).

différente (pour une revue voir [35], pour un article récent sur le calcul des champs de déplacement voir [36]).

L'interaction entropique ou statistique trouve son origine dans les fluctuations thermiques des marches (voir exercice III). Nous verrons en effet par la suite qu'à température non nulle, les marches ne sont pas rectilignes et fluctuent en position. On peut notamment montrer que l'amplitude de fluctuation d'une marche isolée diverge avec la température. Ceci ne peut pas être le cas pour une marche prise dans un train de marches. En effet, dans ce cas, l'amplitude de la fluctuation est limitée par la distance entre marches. Cette limitation (liée donc au fait que deux marches ne peuvent pas se croiser), supprime certains modes de fluctuations et/ou certaines configurations et augmente donc l'énergie libre de la marche. Cette entropie de répulsion entre gradins varie elle aussi en  $1/d^2$  (pour une revue voir [33, 34]).

Il est remarquable que quelle que soit son origine physique (électrostatique, élastique ou entropique), l'énergie d'interaction entre gradins varie en  $\beta_3/d^2$  l'amplitude  $\beta_3$  ne dépendant que du mode d'interaction. Ainsi, l'énergie totale résultante (en multipliant par la densité de marche  $p = 1/d$ ) est un terme en  $p^3$ . Soulignons pour être complet que dans d'autres situations, d'autres expressions de l'énergie d'interaction peuvent être trouvées. Ce serait par exemple le cas de l'interaction entre marches sur une face d'un cristal contraint, ou encore le cas de surfaces pour lesquelles les terrasses de part et d'autre de la marche ne sont pas équivalentes (c'est le cas par exemple de la face (100) du silicium dont les terrasses de part et d'autre d'une marche d'épaisseur monoatomique sont caractérisées par la présence de rangées de dimères dans des directions orthogonales selon que la terrasse est à droite ou à gauche du gradin).

### 2.1.1.3 Énergie de surface d'une face vicinale

En tout état de cause, l'énergie de surface d'une face vicinale « standard », c'est-à-dire d'un cristal non contraint et ne comportant que des terrasses équivalentes séparées par des gradins distants de la distance  $d$  formant un train de gradins de densité  $p = 1/d$  s'écrit donc<sup>5</sup> :

$$\beta(\theta) = \gamma_0 + \beta_1 |p| + \beta_3 |p|^3 \quad (2.1)$$

Évidemment, un tel développement de l'énergie de surface projetée n'a de sens que tant que les marches sont assez séparées.

### 2.1.2 Énergie de surface d'une face K et notion de stabilité de surface

Pour une face K, il n'est plus possible de définir des terrasses et des marches. Dans ce cas, l'énergie de surface peut être simplement décrite par un développement limité en  $p$  :

$$\gamma(\theta) = \gamma_0 + p \left( \frac{\partial \gamma}{\partial p} \right) + p^2 \left( \frac{\partial^2 \gamma}{\partial p^2} \right) + p^3 \left( \frac{\partial^3 \gamma}{\partial p^3} \right) + \dots \quad (2.2)$$

Considérons maintenant une surface parallèle au plan xOy et étudions sa stabilité par rapport à une petite ondulation formant un angle  $\theta$  avec l'horizontale (figure 2.6).

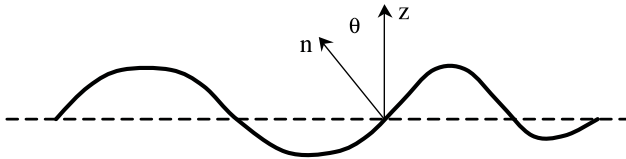


FIG. 2.6 – Ondulation autour d'une surface plane située en  $z = 0$ .

L'énergie de surface de la surface ondulée  $A$  est :

$$E_{S'} = \int_A \gamma(\theta) \frac{dA}{\cos \theta} \approx \gamma(0) A + \int_A \theta \left. \frac{\partial \gamma}{\partial \theta} \right|_0 dA + \frac{1}{2} \int_A \theta^2 \left[ \gamma(0) + \left. \frac{\partial^2 \gamma}{\partial \theta^2} \right|_0 \right] dA$$

L'expression approchée de  $E_{s'}$  a été obtenue par un développement limité au second ordre en  $\theta$  de  $\gamma(\theta)$ . Ce développement suppose notamment qu'il est possible d'effectuer un développement limité de l'énergie de surface avec l'angle  $\theta$  (ici limité au second ordre). Nous verrons plus tard que ceci n'est possible que lorsque la surface est au-delà de sa température de transition

<sup>5</sup>Notons que la présence des valeurs absolues a pour conséquence de créer un point de rebroussement dans le graphe  $\beta(\theta)$  (voir 1.3.2.2).

rugueuse ; c'est ce que nous supposons ici. Lorsque la direction  $\theta = 0$  est une direction de symétrie, le deuxième terme de l'expression approchée est nul. Par conséquent, la variation d'énergie mise en jeu lors du développement de l'ondulation s'écrit :

$$\Delta E = E'_S - E_S = \frac{1}{2} \left[ \gamma + \frac{\partial^2 \gamma}{\partial \theta^2} \right]_{\theta=0} \int_A \theta^2 dA$$

Elle change de signe selon celui de la quantité :

$$\tilde{\gamma} = \gamma + \frac{\partial^2 \gamma}{\partial \theta^2} \Big|_0$$

que l'on appelle rigidité de surface. Cette appellation est incorrecte car le terme de rigidité fait penser à des propriétés mécaniques ce qui n'est pas le cas ici. Une meilleure appellation aurait été stabilité de surface. En effet si  $\tilde{\gamma} > 0$  alors  $E'_s > E_s$  et la surface est stable vis-à-vis d'une ondulation, alors que si  $\tilde{\gamma} < 0$ ,  $E'_s < E_s$  et la surface est instable vis-à-vis d'une ondulation. Dans ce cas, la surface va minimiser son énergie en développant des facettes. Pour prédire les facettes qui vont ainsi se développer il suffit d'examiner la forme de l'énergie libre en fonction de la densité de marche  $p$  (pour une revue voir [33]). Prenons l'exemple d'une courbe convexe comme le montre la figure 2.7, où on observe deux points d'inflexion sur la courbe  $\gamma(p)$ ,  $p_A$  et  $p_B$ . Si la densité de marche en surface  $p$  est telle que  $p_A < p < p_B$ , on peut alors obtenir une situation d'énergie moindre que  $\gamma(p)$  en traçant la tangente à  $\gamma(p)$  en  $p_A$  et  $p_B$  (construction de Maxwell, analogue à la règle du levier en métallurgie quand deux phases coexistent). On aura donc une « phase » avec une densité de marche  $p_A$ , correspondant à un angle  $\theta_A$  (terrasses avec quelques marches monoatomiques) et une « phase » avec une densité de marches  $p_B$ , correspondant à un angle  $\theta_B$ . Sur le schéma ci-dessous sont représentés les deux cas a)  $p_A \neq 0$  et b)  $p_A = 0$  qui correspondrait à des terrasses lisses (facettes) entre les macromarches. La figure 2.8 représente une telle surface facetée.

Soulignons enfin que dans le cas général d'une orientation quelconque de la face par rapport au plan  $xOy$  la position de la face étant caractérisée par la donnée de deux angles  $\phi$  et  $\theta$ , le terme de stabilité dépend du tenseur :

$$\begin{pmatrix} \partial^2 \gamma / \partial \theta^2 & \partial^2 \gamma / \partial \theta \partial \phi \\ \partial^2 \gamma / \partial \theta \partial \phi & \partial^2 \gamma / \partial \phi^2 \end{pmatrix}$$

### 2.1.3 Énergie de surface d'une face F et extension d'une facette plane sur la forme d'équilibre

Contrairement à une face S ou K une face F ne possède pas d'expression analytique  $\gamma(p)$  de son énergie de surface. C'est pour cela qu'elle est parfois



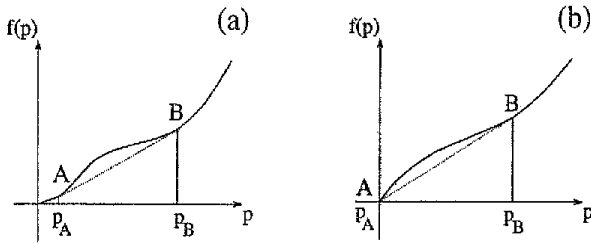


FIG. 2.7 – Énergie de surface en fonction de la pente d'une face instable. La face se décomposera en deux facettes d'angle  $p_A$  et  $p_B$ . À droite l'une des deux facettes fera un angle nul ( $p_A = 0$ ) avec l'horizontale.

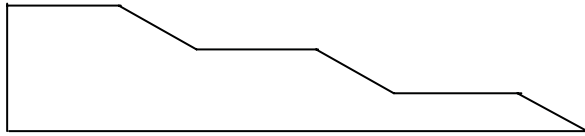


FIG. 2.8 – Surface instable s'étant décomposée en une surface facettée formée de macro-facettes de pente  $p_A = 0$  et  $p_B \neq 0$ , la pente moyenne de la face restant inchangée.

appelée face singulière. Ceci a une implication forte sur la forme d'équilibre d'un cristal. Considérons en effet la description de la forme d'équilibre d'un cristal sous la forme d'un système d'équations polaires (voir 1.3.2.2) :

$$\begin{cases} \lambda x = -\frac{d\beta}{dp} \\ \lambda z = \beta + p \frac{d\beta}{dp} \end{cases}$$

Bien que ces équations n'aient pas de sens pour une face F pour laquelle il n'existe pas de forme analytique de  $\gamma(p)$  et donc de  $\beta(p)$ , elles permettent cependant de définir l'extension d'une face F sur la forme d'équilibre d'un cristal possédant des parties courbes (voir figure 2.19). En effet une telle facette plane doit être raccordée à une face vicinale ou rugueuse pour laquelle les équations précédentes sont valables. En d'autres termes, au point de raccordement entre les deux facettes, c'est-à-dire en bordure de la facette plane, les équations précédentes doivent être vérifiées. Choissant un système d'axes tel que la pente de la face plane soit nulle (figure 2.9), on a donc en bordure de facette :

$$\lambda x_F = -\left. \frac{d\beta}{dp} \right|_{p=0}$$

où  $x_F$  définit l'extension latérale de la facette.

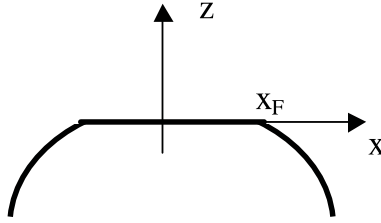


FIG. 2.9 – Définition de l’extension latérale  $x_F$  d’une face.

Utilisant maintenant le développement de  $\beta(p)$  valable pour une face vicinale (voir 2.1), nous obtenons  $\lambda x_F = \beta_1$ . En d’autres termes, l’extension de la face vicinale est directement reliée à l’énergie libre d’un gradin<sup>6</sup>. Ainsi, dans le cas particulier  $\beta_1 = 0$  (cas de la transition rugueuse que nous verrons plus loin), l’extension latérale de la facette devient nulle et la facette disparaît de la forme d’équilibre !

## 2.2 Évolution d’une surface avec la température

Trois effets principaux de la température peuvent être relevés. Ils concernent respectivement des effets de vibration, des effets de configuration et des effets de fusion de surface. Les effets de vibration de surface trouvent écho dans le fait qu’une surface n’a pas la même valeur de  $\gamma$  selon sa température. L’effet de la température est calculable à partir de modèles statistiques en supposant que les atomes de surface restent dans la surface et que seule leur amplitude de vibration varie avec la température (c’est ce que nous avons fait en partie dans le paragraphe 1.3.4.2 du premier chapitre, dans le cas d’un liquide ; nous renvoyons le lecteur à l’exercice I ou à la revue [26] pour le cas du cristal.) À plus haute température, les atomes peuvent même quitter leurs sites de surface en créant des trous et des bosses. De telles fluctuations de forme de la surface peuvent même diverger à grande échelle donnant naissance à ce que l’on appelle une transition rugueuse. En dessous de la transition rugueuse, l’entropie de configuration reste assez faible pour que l’énergie libre de création de défauts soit positive. Au-dessus de cette température, l’entropie de configuration est telle que l’énergie libre de création de défauts de surface devient nulle (voire négative) ce qui entraîne la prolifération de tels défauts.

---

<sup>6</sup>Un certain nombre d’auteurs ont envisagé l’existence d’un terme en  $\beta_2 p^2$  dans le développement (2.1). Dans ce cas, on pourrait montrer que la forme du raccordement entre la face vicinale et la face F dépend du terme  $\beta_2$ . Plus précisément, si  $\beta_2 < 0$  la jonction est discontinue et il manque sur la forme d’équilibre un certain nombre d’orientations. Si  $\beta_2 \geq 0$  la jonction est tangentielle avec un rayon de courbure local si  $\beta_2 > 0$  et avec un rayon de courbure local nul si  $\beta_2 = 0$ . La plupart des expériences effectuées sur des formes d’équilibre 3D montrent généralement que le terme  $\beta_2$  est très faible ou nul pour des faces stables.

Rappelons enfin qu'au-delà d'une certaine température le cristal doit fondre. Selon les propriétés de l'interface liquide/solide on peut alors assister à une fusion de surface à une température inférieure à la température de fusion volumique. Ce sont ces deux derniers phénomènes – transition rugueuse et fusion de surface – que nous allons maintenant approfondir.

## 2.2.1 Transition rugueuse d'une face plane

### 2.2.1.1 Fluctuations de surface : approche microscopique simple (Jackson)

Afin de mieux appréhender le phénomène de transition rugueuse, considérons tout d'abord un modèle simple dû à Jackson [37]. À cette fin, considérons un cristal en équilibre avec sa vapeur. À  $T = 0$  la face est supposée plane à l'échelle atomique (face F). Lorsque la température augmente, des atomes de surface peuvent quitter leur site et « monter » sur la surface où ils vont former ce que l'on appelle des adatoms (figure 2.10).

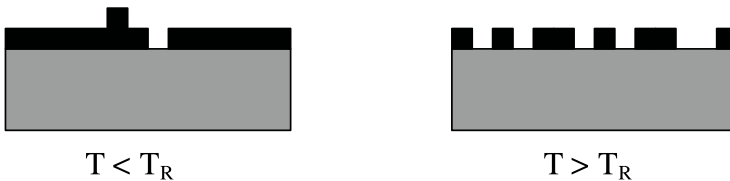


FIG. 2.10 – Modèle simple (à deux couches) de la transition rugueuse.

Nous formons ainsi un modèle à deux couches dans lequel les atomes sont soit dans la surface (atomes de surface) soit sur la surface (adatoms). La surface est donc vue comme un réseau bidimensionnel de sites vides ou pleins supportant des adatoms. Par rapport à l'interface plane (tous les sites de surface sont occupés), les délocalisations d'atomes donnent naissance à un grand nombre de nouvelles configurations, ce qui se traduit par un gain d'entropie de configuration et donc une diminution de l'énergie libre du système. Cette énergie libre  $F = U - TS$  peut être facilement calculée dans le cadre de ce modèle simple.

À cette fin, nous écrivons l'énergie interne sous la forme  $U = \varphi z_s (1 - \theta) N_s$  où  $\varphi$  est l'énergie d'une liaison,  $z_s$  le nombre de proches voisins en surface,  $z_s (1 - \theta)$  le nombre moyen de liaisons coupées. La surface est caractérisée par  $N$  sites dont  $N_s$  sites occupés,  $\theta = N_s/N$  définissant le taux de « remplissage » de la surface. L'entropie de configuration peut être facilement calculée à partir du nombre de configurations  $W$  permises à un système contenant  $N$  sites répartis en  $N - N_s$  sites occupés, par une espèce (ici les adatoms) et  $N_s$  sites occupés par une autre espèce (ici les atomes dans la surface). On obtient ainsi l'entropie de configuration  $S = k \ln W = k \ln (N! / ((N - N_s)! N_s!)$ . L'énergie

libre peut alors s'écrire en utilisant la formule de Stirling ( $\ln N! \approx N \ln N - N$ ) valable pour les grands nombres :

$$F = 2kT_R(1 - \theta) N_s - NkT [-\theta \ln \theta - (1 - \theta) \ln (1 - \theta)]$$

où  $T_R = \varphi z_s / 2k$  (2.3)

La valeur de  $N_s$  est celle qui minimise  $F$ . Elle est donc solution de l'équation  $\partial F / \partial N_s|_N = 0$ . Plutôt que de résoudre cette équation (non résoluble analytiquement), nous préférons directement tracer  $F/NkT$  en fonction de la variable réduite  $\theta$  pour différentes valeurs de la température  $T$  (figure 2.11).

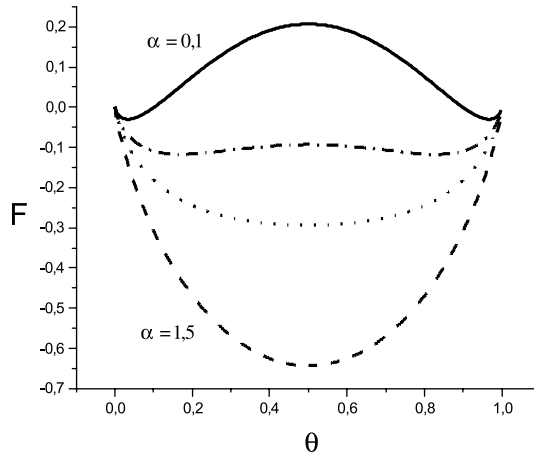


FIG. 2.11 – Variation de l'énergie libre  $F$  donnée par (2.3) en fonction du recouvrement  $\theta$ . Les courbes de haut en bas sont calculées pour des valeurs croissantes du rapport  $\alpha = T/T_R$  ( $\alpha = 0,1$   $\alpha = 0,4$   $\alpha = 1,2$   $\alpha = 1,5$ ). Pour des températures plus faibles que  $T_R$ , l'énergie libre possède deux minima pour  $\theta \approx 0$  et  $\theta \approx 1$  et l'interface est plane. Dès que  $T > T_R$ , un minimum se creuse à  $\theta = 0,5$  et l'interface est rugueuse.

On obtient deux types de comportement de  $F$  en fonction de  $\theta$ .

Pour  $T < T_R$  l'énergie est minimale pour  $\theta = 0$  ou  $\theta = 1$  c'est-à-dire lorsque la surface est plane (ou que l'interface cristal/vapeur est abrupte).

Pour  $T > T_R$  l'énergie est minimale pour  $\theta = 0,5$  c'est-à-dire que les fluctuations de surface sont maximales et que l'on ne peut plus définir une surface plane (l'interface cristal/vapeur est diffuse).

Ainsi, en dessous de  $T_R$  la surface est lisse à l'échelle atomique, au-delà elle est rugueuse. Ce modèle simple permet d'appréhender le comportement d'une surface avec la température mais souffre de quelques imperfections essentielles liées à sa limitation à deux couches et à l'absence de prise en considération des fluctuations thermiques. La figure 2.12 montre un schéma plus réaliste (à plusieurs couches) d'une surface. Alors qu'à température nulle la surface est

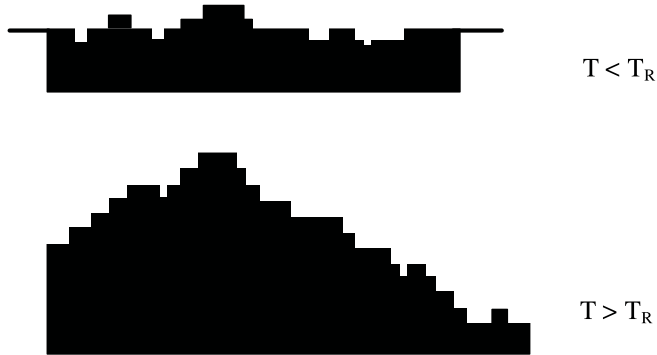


FIG. 2.12 – Modèle à plusieurs couches de transition rugueuse (d'après [40]).

plane, à température non nulle elle possède des défauts (leur nombre croissant avec la température). En dessous de sa température de transition rugueuse l'existence de défauts n'empêche pas de définir un plan moyen (celui de la facette). Au-delà de sa température de transition rugueuse, il n'est plus possible de définir le plan moyen de la facette qui est alors dite rugueuse. Seuls des modèles plus complexes que le modèle de Jackson peuvent donc permettre une bonne description de la transition rugueuse. Parmi ces modèles, nous nous concentrerons sur le plus simple d'entre eux et renverrons le lecteur à d'autres ouvrages pour les modèles issus de la théorie de la renormalisation (voir par exemple [38, 39]).

### 2.2.1.2 Fluctuations de surface : approche continue simple [39]

#### Cas de la surface libre d'un liquide

Nous considérons un processus au cours duquel une face plane devient rugueuse et écrivons la variation d'énergie libre durant le processus<sup>7</sup> :

$$\Delta F = \iint \gamma dA' - \iint \gamma_0 dA \quad (2.4)$$

où  $\gamma$  est l'énergie de surface de la face ondulée  $A'$ ,  $\gamma_0$  celle de la surface initiale plane  $A$ . Dans le cas d'un liquide isotrope ici considéré  $\gamma = \gamma_0$ . Nous effectuerons pour calculer  $\Delta F$  deux hypothèses simplificatrices :

1) La première hypothèse consiste à considérer une fluctuation de surface périodique (période  $L$ ) de telle façon que l'on puisse effectuer une analyse de Fourier du profil de surface c'est-à-dire :

$$z(r) = \sum_q z_q e^{iqr} \quad (2.5)$$

<sup>7</sup>Rappelons que dans le cas d'un corps pur, on peut choisir la surface de Gibbs de telle façon que  $f = \gamma$  (voir formule (1.10)).

où  $q$  sont des multiples entiers de  $2\pi/L$  et  $r$  un vecteur dans le plan de la surface plane.

2) La deuxième hypothèse consiste à ne considérer que des ondulations de faible amplitude de telle façon à ce que l'on puisse se contenter d'un calcul au second ordre en déplacement. Ainsi les éléments de surface non projetée et projetée dans le plan horizontal (voir figure 2.3) s'écrivant respectivement  $dA = dx dy$  et  $dA' = dx' dy'$  avec  $dx' = dx/\cos\theta$  et  $dy' = dy/\cos\varphi$ , la variation de l'énergie de surface s'écrit :

$$\Delta F = \gamma \left[ \iint dx' dy' - \iint dx dy \right] \approx \frac{\gamma}{2} \iint [p_x^2 + p_y^2] dx dy \quad (2.6)$$

Expression dans laquelle nous avons écrit :

$$\begin{aligned} \cos\theta &= 1/\sqrt{1+p_x^2} \approx 1 - p_x^2/2 \\ \cos\varphi &= 1/\sqrt{1+p_y^2} \approx 1 - p_y^2/2 \quad \text{avec } p_x = \partial z/\partial x \quad \text{et } p_y = \partial z/\partial y \end{aligned}$$

Injectant (2.5) dans (2.6) nous obtenons :

$$\Delta F \approx \frac{\gamma}{2} \sum_q \sum_{q'} qq' z_q z_{q'} \iint e^{i(q+q')r} dx dy$$

L'intégrale est égale à l'unité pour  $q+q' = 0$ , nulle sinon, de ce fait on obtient :

$$\Delta F \approx \frac{\gamma}{2} L^2 \sum_q |z_q|^2 q^2 \quad (2.7)$$

Le théorème d'équipartition de l'énergie permet d'attribuer en moyenne à chaque mode l'énergie  $kT/2$ . De ce fait nous obtenons :

$$\langle |z_q|^2 \rangle = \frac{kT}{\gamma L^2 q^2} \quad (2.8)$$

Nous pouvons en déduire le carré moyen de l'amplitude des fluctuations en effectuant la somme exacte discrète (premier terme de droite de (2.9)) ou la somme approchée continue (deuxième terme de droite de (2.9)) où  $(2\pi/L)^2$  est la densité dans l'espace des  $q$  :

$$\langle z^2 \rangle = \sum_q \langle |z_q|^2 \rangle \approx \frac{kT}{\gamma L^2} \int_{\pi/L}^{\pi/a} \frac{2\pi q}{q^2} \times \frac{dq}{(2\pi/L)^2} \quad (2.9)$$

Notons que dans l'expression continue nous avons introduit une fréquence de coupure  $q = 2\pi/a$  où  $a$  est une dimension atomique. On obtient ainsi par intégration en tenant compte du fait que les vecteurs d'onde  $q$  sont des multiples entiers de  $2\pi/L$  :

$$\langle z^2 \rangle = \frac{kT}{2\pi\gamma} \ln(L/a) \quad (2.10)$$

Il est important de noter que le résultat ainsi obtenu diverge pour de grandes valeurs de  $L$ . En d'autres termes, une surface de longueur infinie présente des fluctuations de hauteur infinie ! Ainsi à l'échelle macroscopique, une telle surface libre est toujours rugueuse. On représente souvent cette rugosité en calculant la fonction de corrélation des hauteurs :

$$G(d) = \left\langle [z(r+d) - z(r)]^2 \right\rangle = \frac{kT}{\pi\gamma} \ln(\pi d/a) \quad (2.11)$$

Ainsi la fonction de corrélation des hauteurs diverge comme le logarithme de la distance entre les points (figure 2.13). Soulignons que ces prédictions ne sont valables que pour une surface isotrope de surcroît totalement libre, c'est-à-dire pour laquelle les fluctuations de hauteur ne coûtent aucune énergie autre que capillaire. La simple prise en compte d'un terme d'énergie potentielle de gravité limiterait l'amplitude des fluctuations.

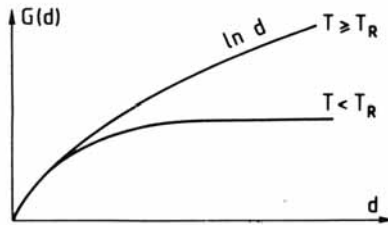


FIG. 2.13 – Fonction de corrélation  $G(d)$  d'un liquide (en l'absence de gravité) pour une température supérieure ou inférieure à la température de transition rugueuse  $T_R$  de la face.

### Cas d'une surface cristalline

Dans le cas d'une surface cristalline, deux nouveaux ingrédients doivent apparaître. Le premier est lié à l'anisotropie de  $\gamma$ . Celle-ci peut, dans un modèle continu, être obtenue par un développement limité de  $\gamma$  autour de  $\theta$  (rappelons que ceci n'est valable au sens strict que pour une face K, c'est-à-dire pour une surface déjà rugueuse !) Dans ce cas, le développement de (2.4) avec (2.2) donne :

$$\Delta F = \frac{\tilde{\gamma}}{2} \iint [p_x^2 + p_y^2] dx dy \quad (2.12)$$

où  $\tilde{\gamma}$  est la rigidité (ou stabilité) de surface de la face nominale (non désorientée). Les résultats précédents peuvent donc être étendus à une surface cristalline libre à condition de remplacer  $\gamma$  par  $\tilde{\gamma}$  (voir 2.1.2).

Le second ingrédient est lié à la structure cristallographique. Le potentiel cristallin doit en effet jouer un rôle en privilégiant des fluctuations dont

les amplitudes sont des multiples entiers du paramètre cristallographique  $a$  perpendiculaire à la face. Une façon simple [39] de modéliser un tel potentiel cristallin consiste à introduire un potentiel périodique de période  $a$ , conduisant à une énergie supplémentaire :

$$E^{\text{réseau}} = \iint V(z) dx dy = \iint V \cos(2\pi z/a) dx dy$$

Cependant, afin de simplifier encore les expressions, nous remplacerons ce potentiel par sa valeur moyenne.  $V(z)$  étant une fonctionnelle de la fluctuation  $z$ , le calcul de la valeur moyenne n'est pas forcément trivial, mais développant le cosinus à l'ordre 2, sa valeur moyenne peut s'écrire :

$$\langle \cos 2\pi z/a \rangle \approx \left\langle 1 - \frac{1}{2} \left( \frac{2\pi z}{a} \right)^2 \right\rangle \approx \exp \left( -2\pi^2 \frac{\langle z^2 \rangle}{a^2} \right)$$

La valeur moyenne du potentiel devient donc :

$$\langle V \rangle \approx V \frac{L^2}{2} \exp \left( -2\pi^2 \frac{\langle z^2 \rangle}{a^2} \right) \quad (2.13)$$

Afin d'avoir une idée de l'action de ce potentiel, calculons sa valeur moyenne dans le cas de fluctuations décrites par l'expression (2.10) ci-dessus. À cette fin nous injectons (2.10) dans (2.13) et obtenons :

$$\langle V \rangle \approx \frac{VL^2}{2} (L/a)^{-\pi k T / \tilde{\gamma} a^2} \quad (2.14)$$

Deux comportements particuliers apparaissent alors selon la valeur de  $T$  :

- Si  $T > T_R = 2\tilde{\gamma}a^2/\pi k$ , le potentiel moyen  $\langle V \rangle$  tend vers zéro lorsque la taille  $L$  augmente (la variation est alors en  $L^{-n}$  avec  $0 < n < 1$ ). La surface cristalline se comporte alors comme si elle était libre (potentiel d'ancrage nul). Elle est donc rugueuse.
- Si  $T < T_R = 2\tilde{\gamma}a^2/k\pi$ , le potentiel moyen  $\langle V \rangle$  diverge avec la taille (la variation est en  $L^n$  avec  $n > 0$ ). La surface est alors fortement « accrochée » à son substrat et reste plane.

Notons que malgré le grand nombre d'approximations effectuées, la valeur de  $T_R$  ainsi calculée est la même que celle obtenue par des méthodes plus rigoureuses (à condition de prendre la valeur de  $\tilde{\gamma}$  à la température considérée). Soulignons, pour être complet, que les calculs les plus rigoureux de la transition rugueuse font appel à la méthode de renormalisation en physique statistique [39]. Ils sortent du cadre de ce présent ouvrage mais ont l'intérêt principal de mettre en évidence l'appartenance de la transition rugueuse à une classe de transitions de phase appelées transitions de Kosterlitz Thouless [41] qui sont des transitions d'ordre infini c'est-à-dire pour lesquelles toutes les dérivées de l'énergie s'annulent à la transition.



### 2.2.1.3 Transition rugueuse et énergie de lisière

Une autre façon de décrire la transition rugueuse consiste à considérer l'énergie libre d'une marche. Si celle-ci devient nulle, il est alors énergétiquement favorable d'introduire des marches en grand nombre. La surface devient alors rugueuse. Nous reportons sur la figure suivante l'énergie de lisière d'une marche en fonction de la température mesurée sur un cristal d'hélium. À la température de transition, cette énergie s'annule. La figure 2.14 montre l'évolution expérimentale de l'énergie de lisière mesurée sur un cristal d'hélium 4 dont la température de transition rugueuse est de 1,28 K et 1,30 K pour deux faces différentes.

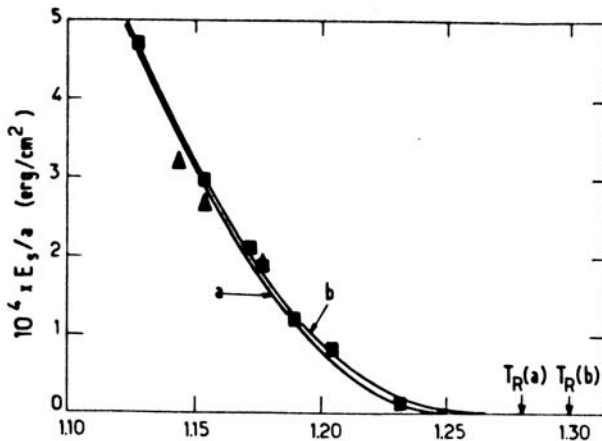


FIG. 2.14 – Variation de l'énergie de lisière d'un cristal d'hélium en fonction de la température. L'énergie de lisière s'annule pour la température de transition rugueuse  $T_R$  (d'après [42]).

Les expériences de microscopie confirment cette vision. Au-delà de la température de transition rugueuse, la création de lisière n'ayant aucun coût énergétique, des îlots ou des trous de forme et de taille variées se forment spontanément sur la surface. Sur le tableau 2.1 sont reportées quelques valeurs de température de transition rugueuse mesurées expérimentalement et relevées par [45]. Elles sont comparées aux valeurs de la température de fusion volumique.

## 2.2.2 Transition rugueuse d'une face vicinale

### 2.2.2.1 Fluctuations d'une marche<sup>8</sup> isolée

Nous pouvons comme dans le cas précédent nous intéresser aux fluctuations thermiques d'un gradin en écrivant que la variation d'énergie due à une

<sup>8</sup>Rappelons que les termes marche, gradin ou lisière sont ici équivalents.

TAB. 2.1 – Quelques valeurs de température de transition rugueuse relevées pour des métaux cfc [45].

Surface	Température de transition rugueuse	Température de fusion
In(110)	290 K	430 K
Pb(110)	400 K	601 K
Ag(110)	Entre 720 et 970 K	1234 K

fluctuation (figures 2.15 et 2.16) peut être écrite sous une forme équivalente à celle écrite au paragraphe 2.1.1 :

$$\Delta F = \beta_1 \int \sqrt{1 + p^2} dy$$

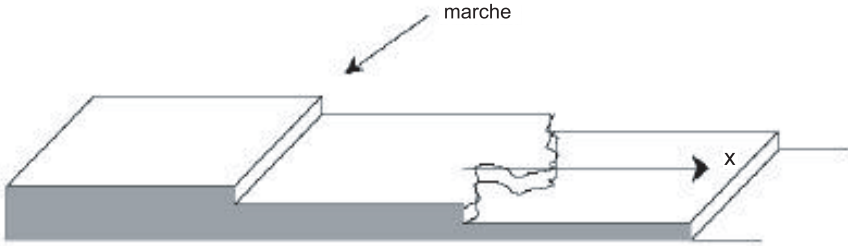


FIG. 2.15 – Fluctuations thermiques d'un gradin (pour plus de clarté un seul gradin rugueux est dessiné).

Une analyse de Fourier des fluctuations dans ce modèle continu conduit à des fluctuations de position (voir exercices IV et V et référence [39]) :

$$\langle x^2 \rangle = \frac{LkT}{12\beta_1} \quad (2.15)$$

L'amplitude des fluctuations diverge donc avec la température. Dans le cas d'un gradin, l'introduction d'un potentiel « accrochant » les positions sur des sites atomiques dans la surface réduit l'amplitude des fluctuations sans les faire disparaître. En d'autres termes, un gradin est toujours rugueux à l'échelle macroscopique. Rappelons cependant que les fluctuations d'un gradin au sein d'un train de gradins sont limitées par la distance entre gradins introduisant par la limitation des configurations une interaction entropique entre gradins (voir paragraphe 2.1.1.2).

### 2.2.2.2 Transition rugueuse d'une face vicinale

Nous avons donc vu que les gradins sur une face vicinale peuvent fluctuer avec la température. Nous avons représenté sur la figure 2.17, une coupe d'une

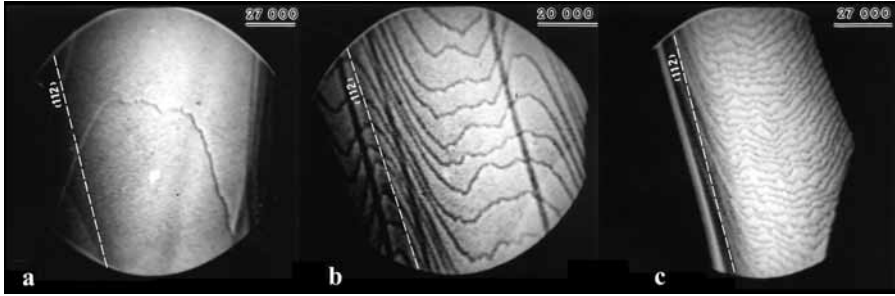


FIG. 2.16 – Observation par microscopie REM (voir partie 3) des fluctuations d'un gradin isolé (à gauche) et de gradins au sein d'un train de gradins (au milieu et à droite) (d'après [43]).

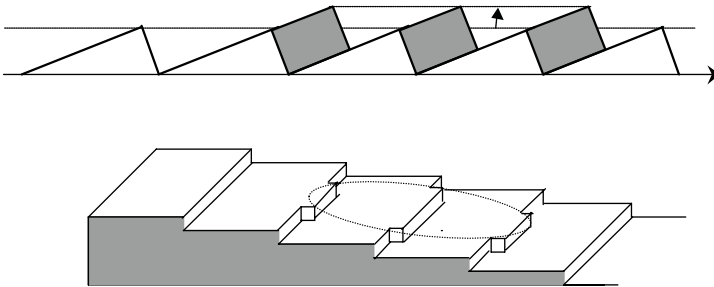


FIG. 2.17 – Transition rugueuse d'une face vicinale, les fluctuations thermiques des gradins créent des fluctuations de hauteur du plan moyen (figure du haut) et des îlots d'un type un peu particulier (figure du bas).

face vicinale à  $T = 0$  puis à  $T > 0$  où quelques marches ont fluctué en position provoquant une avancée de gradins et donc l'apparition à la surface d'une espèce d'îlot de type un peu particulier.

Il est alors aisé de comprendre qu'une face vicinale peut devenir rugueuse par un mécanisme complètement différent de celui d'une face plane. Les principaux ingrédients nécessaires à la description de l'apparition d'un tel îlot sont l'énergie de cran  $\varepsilon$  et l'énergie d'interaction entre gradins. On trouve ainsi que la température de transition rugueuse d'une face vicinale est inférieure à celle d'une face plane. Cependant, dans le cas d'une face vicinale de faible angle, c'est-à-dire possédant de larges terrasses, les deux mécanismes de transition rugueuse peuvent coexister. La description complète de la transition rugueuse d'une face vicinale et notamment la prédiction de sa valeur en fonction de l'angle de la face est encore l'objet de certaines controverses. Nous montrons sur la figure 2.18 la simulation de l'évolution d'une surface vicinale avec la température. À basse température, les gradins fluctuent très peu autour de leur position moyenne (a); les fluctuations augmentent avec

la température (b) et au-delà de la transition rugueuse de la face vicinale se forment des îlots identiques à ceux de la figure 2.17. Dans le cas présenté sur la figure 2.18c, on a également dépassé la température de transition rugueuse des terrasses; de ce fait apparaissent également des îlots sur les terrasses.

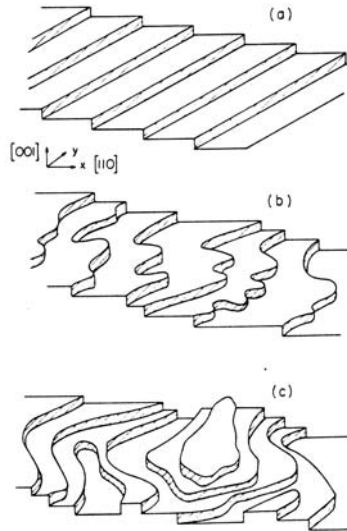


FIG. 2.18 – Évolution de la morphologie d’une face vicinale à la température  $T$  (d’après [44]).

Dans le tableau 2.2 sont relevées (d’après [45]) quelques valeurs de température de transition rugueuse de faces vicinales mesurées sur des métaux cfc.

TAB. 2.2 – Quelques valeurs de température de transition rugueuse [45].

Surface	Cu(115)	Ni(115)	Ag(115)
$T_R$	380 K	450 K	350 K

### 2.2.3 Observation de la transition rugueuse

Nous avons donc établi trois critères d’observation de la transition rugueuse résumée sur la figure suivante (figure 2.19). Le premier est lié à la mesure de la fonction de corrélation qui diverge au-delà de la température de transition rugueuse. Le second est lié à l’annulation de l’énergie de lisière provoquant la soudaine apparition de défauts de surface (îlots, trous). Le troisième critère est le plus marquant. Du fait de l’annulation de l’énergie

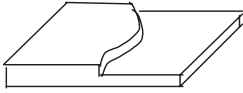
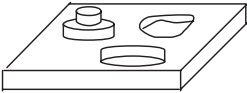
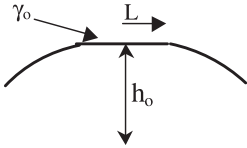

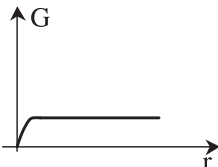
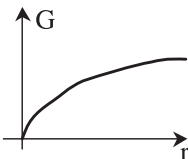
	$T < T_R$	$T > T_R$
<b>Topographie de surface</b>	$\beta_1(T) = \beta_0 - TS$ 	$\beta_1 = 0$ 
<b>Morphologie d'équilibre</b> $\frac{\gamma_i}{h_i} = \lambda$	$L = \beta_1 / \lambda a$ 	$L = 0$ 
<b>Fonction de corrélation</b> $G(r) = \langle (z(r) - z(0))^2 \rangle$	$G(r) \approx \text{constante}$ 	$G(r) \approx \ln(r)$ 

FIG. 2.19 – Synthèse des différents effets du franchissement de la température de transition rugueuse sur la morphologie d'une face cristalline.

de lisière, l'extension de la face devient nulle à la température de transition rugueuse (voir paragraphe 2.1.3). De ce fait, lorsqu'on chauffe un cristal dans des conditions d'équilibre thermodynamique (le flux d'évaporation étant compensé par un flux incident), une facette atteignant sa température de transition rugueuse disparaît de la forme d'équilibre<sup>9</sup> ! La figure 2.20 décrit schématiquement l'évolution de la forme d'équilibre d'un cristal en fonction de la température. Deux cas sont représentés.

Dans un premier cas, seules les faces (100) sont facettées. Lorsqu'on approche de la température de transition rugueuse correspondant à ces facettes, on voit apparaître des courbures continues le long des arêtes, qui vont s'étendre à mesure qu'on s'approche de la transition rugueuse. À la température de transition rugueuse, les facettes ont disparu.

<sup>9</sup>Ceci n'est évidemment vrai que si la température de transition rugueuse de la face est inférieure à la température de fusion du cristal ou de sa surface (voir section 2.3).

Sur l'exemple suivant, le cristal présente initialement trois types de facettes : (100), (111) et (110). À chaque facette correspondra une température de transition rugueuse. En augmentant la température, on verra donc disparaître successivement les facettes (figure 2.20).

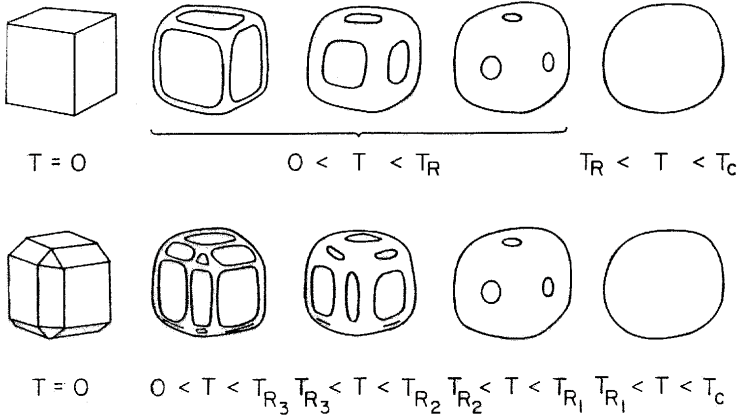


FIG. 2.20 – Évolution de la morphologie d'équilibre d'un cristal en fonction de sa température. Notez que les différentes faces ont des températures de transition rugueuse différentes (d'après [45]).

## 2.3 Fusion de surface

Le problème de la fusion de surface peut être abordé de plusieurs façons. La plus moderne est basée sur la formulation de Landau–Ginzburg [46] des transitions de phase (voir par exemple [47] ou plus récemment [48]). Nous préférons cependant une autre méthode directement fondée sur la prise en compte des effets de taille finie sur le calcul de la variation d'énergie de surface. Bien évidemment les deux méthodes conduisent aux mêmes résultats (voir par exemple [48]).

### 2.3.1 Variation d'énergie libre pendant le processus de fusion

Considérons un solide  $S$  et considérons un processus thermodynamique au cours duquel un nombre fini de couches deviennent liquides (figure 2.21).

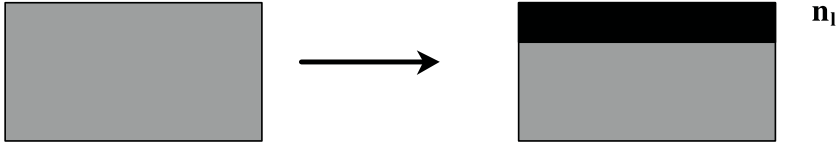


FIG. 2.21 – Processus de fusion de surface. Le cristal possède  $n_l$  couches liquides en dessous de la température de fusion usuelle (de volume).

La variation d'énergie libre au cours de ce processus peut être écrite sous la forme<sup>10</sup> :

$$\Delta F = n_l (F_l - F_s) + \Delta F^{\text{surf}} \quad (2.16)$$

où  $n_l$  est le nombre de couches liquides du système,  $F_s$  l'énergie par couche solide,  $F_l$  l'énergie par couche liquide et  $\Delta F^{\text{surf}}$  l'énergie de surface considérée comme une grandeur d'excès au sens de Gibbs. Avant d'établir l'expression de  $\Delta F$  en (2.19) discutons déjà, de façon très générale, les propriétés de  $\Delta F$ .

\* Si les propriétés de surface sont négligées, le nombre de couches liquides à l'équilibre donné par le minimum de  $\Delta F = n_l (F_l - F_s)$  est  $n_l = 0$  (voir figure 2.22) sauf lorsque  $F_s = F_l$  c'est-à-dire lorsque les potentiels chimiques du solide et du liquide sont identiques.

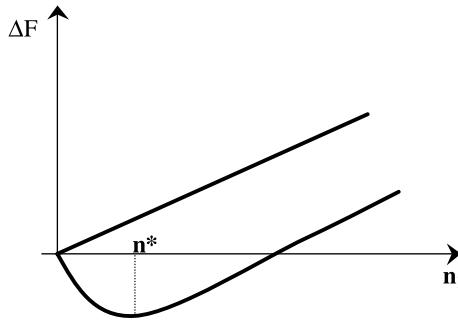


FIG. 2.22 – Variation d'énergie libre  $\Delta F$  (à une température inférieure à la température de fusion volumique) en fonction du nombre de couches liquides  $n_l$ . Lorsque les propriétés de surface sont négligées, la variation est linéaire et le minimum de l'énergie libre est obtenu pour  $n_l = 0$  (pas de fusion). Lorsqu'on prend en compte des propriétés de surface,  $\Delta F$  peut présenter un minimum pour  $n_l = n^*$  définissant l'existence d'un certain nombre de couches liquides en dessous de la température de fusion volumique. On parle alors de fusion de surface.

En d'autres termes, en dessous de la température de fusion volumique ( $F_s < F_l$ ) il n'y a aucune couche liquide, alors qu'au-dessus de cette

<sup>10</sup>Au sens strict, le bon potentiel thermodynamique est l'enthalpie libre  $G$ , mais si l'on travaille à pression nulle (par exemple dans le vide)  $F = G$ .

température, tout le solide est fondu. C'est là l'une des caractéristiques de la fusion volumique qui est une transition du premier ordre.

\* Lorsque les propriétés de surface sont prises en compte, il est nécessaire d'évaluer  $\Delta F^{\text{surf}}$  dû à la disparition de la surface solide au bénéfice d'une surface liquide et d'un interface solide liquide soit :

$$\Delta F^{\text{surf}} = \gamma_l + \gamma_{sl} - \gamma_s \quad (2.17)$$

où  $\gamma_i$  est le travail de création de surface ( $i = s$  ou  $l$ ) ou d'interface ( $i = sl$ ). Notons cependant que contrairement aux cas rencontrés jusqu'à présent, nous considérons ici des matériaux (liquide ou solide) ayant un nombre fini de couches. Nous n'avons pour l'instant défini que l'énergie de surface de matériaux semi-infini. Il nous faut donc prendre en compte des effets de taille supplémentaires susceptibles de corriger les valeurs des  $\gamma_i$ .

### 2.3.2 Travail de création de surface et effet de taille

Considérons qu'il n'existe pas simplement des interactions chimiques (en termes de liaisons coupées proches voisins) pour calculer le travail de création de surface mais également des interactions à plus longue distance variant en  $-r^{-6}$  (Van der Waals) ou  $-e^{-r/\zeta_a}/r$  (forces de Coulomb écrantées où  $\zeta$  est un paramètre d'écrantage). Dans ce cas doit s'ajouter à la contribution chimique une contribution en  $d^{-3}$  ou  $e^{-d/\zeta_a}$  (figure 2.23).

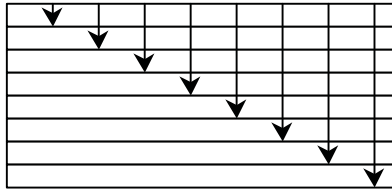


FIG. 2.23 – Schématisation de l'interaction entre couches solides.

Dans le cas de forces coulombiennes, une lame constituée de  $n_i$  couches extraites d'un matériau  $i$  semi-infini possède un excès d'énergie.

$$2\gamma_i(n_i) = 2K_i \sum_{n=0}^{n_i-1} e^{-n/\zeta_i} = 2K_i \frac{1 - e^{-n_i/\zeta_i}}{1 - e^{-1/\zeta_i}}$$

La constante  $K_i$  caractérise les interactions chimiques (liaisons coupées) et peut être obtenue à partir de considérations asymptotiques puisque pour  $n_i$  devenant infini, on doit retrouver le travail de création de surface d'un solide semi-infini  $\gamma_i^\infty$ . Ainsi,  $K_i/(1 - e^{-1/\zeta_i}) = \gamma_i^\infty$  de telle façon que l'énergie de surface d'un solide d'épaisseur finie ( $n_i$  couches) devient :

$$\gamma_i(n_i) = \gamma_i^\infty \left(1 - e^{-n_i/\zeta_i}\right) \quad (2.18)$$



Soulignons que des relations analogues peuvent être établies pour une lame mince d'un liquide et pour l'adhésion d'un liquide sur un solide semi-infini.

### 2.3.3 Fusion de surface

Compte tenu des ingrédients précédents, la variation d'énergie libre lors de la fusion à  $T$  de  $n_l$  couches s'écrit<sup>11</sup> :

$$\Delta F(T, n_l) = n_l (\Delta U_{fus} - T \Delta S_{fus}) + \Phi a^2 \left(1 - e^{-n_l/\zeta}\right) \quad (2.19)$$

Le premier terme de (2.19) correspond à l'énergie libre de fusion des  $n_l$  couches à la température  $T \neq T_{fus}$  où  $T_{fus}$  est la température de fusion. Nous l'avons ici écrit en fonction des variations d'énergie interne et d'entropie de fusion qui sont des fonctions de la température  $T$ . Notons une fois de plus que ce terme est linéaire en  $n_l$  (voir figure 2.21). Le second terme est lié à l'existence des interfaces, il contient le coefficient  $\Phi = \gamma_l^\infty + \gamma_{sl}^\infty - \gamma_s^\infty$  que l'on peut aussi écrire  $\Phi = 2\gamma_l^\infty - \beta^\infty$  lorsqu'on utilise la relation de Dupré  $\beta_{sl}^\infty = \gamma_l^\infty + \gamma_s^\infty - \gamma_{sl}^\infty$  (voir partie 6). Ce coefficient décrit la disparition, lors du processus de fusion, de la surface solide (d'énergie  $\gamma_s$ ) au bénéfice de la création d'une interface liquide/solide (d'énergie d'interface  $\gamma_{ls}$ ) et d'une surface liquide (d'énergie  $\gamma_l$ ). Le facteur  $(1 - e^{-n_l/\zeta})$  décrit l'influence de l'effet de taille (nombre fini de couches liquides). Lorsque  $\Phi < 0$ ,  $\Delta F(n_l)$  défini par (2.19) possède un minimum (voir figure 2.22).

À  $T = T_{fus}$  on peut écrire  $\Delta F_{fus}(T_{fus}) = 0$ , c'est-à-dire  $\Delta U_{fus}(T_{fus}) = T_{fus} \Delta S_{fus}(T_{fus})$  ainsi pour des températures proches du point de fusion où l'on peut faire l'approximation  $\Delta U_{fus}(T) \approx T \Delta S_{fus}(T)$ , l'expression (2.19) devient :

$$\Delta F \approx n_l \Delta S_{fus}(T_{fus} - T) + \Phi a^2 \left(1 - e^{-n_l/\zeta}\right) \quad (2.20)$$

Le nombre de couches liquides à l'équilibre est celui qui minimise la variation d'énergie. Il est donc donné par la résolution de l'équation  $\partial \Delta F / \partial n_l|_T = 0$  et s'écrit :

$$\frac{n_l^{eq}}{\zeta} \approx \ln \left[ -\frac{a^2}{\Delta S_{fus}} \frac{\Phi}{T_{fus} - T} \right] \quad (2.21)$$

Notons de plus que la stabilité de l'équilibre exige que  $\partial^2 F / \partial n_l^2|_T = -b^2 \Phi / \zeta$  soit positif c'est-à-dire que  $\Phi$  soit négatif. Rappelons que  $\Phi < 0$  signifie que du point de vue strictement capillaire, l'énergie du système est minimale lorsque  $\gamma_l^\infty + \gamma_{sl}^\infty < \gamma_s^\infty$  c'est-à-dire lorsque l'interface solide/liquide a une extension maximale, ou encore lorsque la surface du solide est mouillée par son propre liquide qui s'étale sur le solide. Dans ce cas dit de mouillage parfait (ou plus que parfait), le nombre de couches liquides d'équilibre (2.21) augmente asymptotiquement lorsque  $T$  approche la température de fusion de volume. La surface est donc recouverte par son liquide en dessous de la température de fusion du solide (figures 2.24 et 2.25).

<sup>11</sup>Par souci de simplification, nous avons pris  $\zeta_l = \zeta_s \equiv \zeta$ .

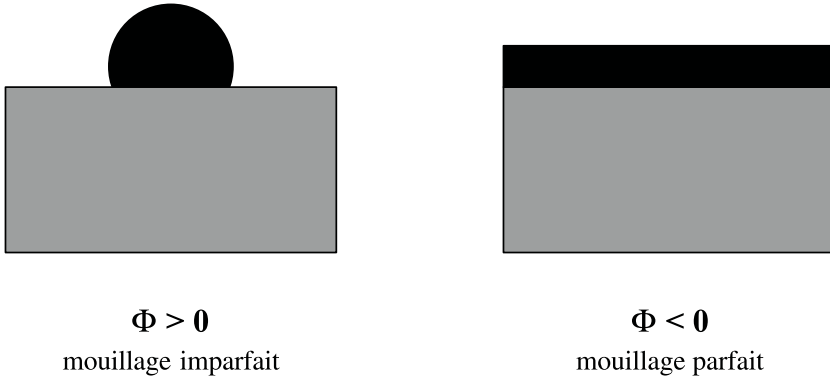


FIG. 2.24 – Lorsque le facteur de mouillage  $\Phi$  est positif, l'énergie de surface totale est minimisée par la création d'une interface d'extension minimale entre les deux matériaux. Lorsque le facteur de mouillage est négatif, l'énergie de surface est au contraire minimale pour une interface d'extension maximale. Ainsi la capillarité privilégie-t-elle l'apparition d'une goutte ( $\Phi > 0$ ) ou d'un film continu ( $\Phi < 0$ ). Cet effet peut évidemment être contrebalancé par d'autres forces telles que la gravité (tendant à aplatir la goutte) ou l'élasticité (voir partie 6).

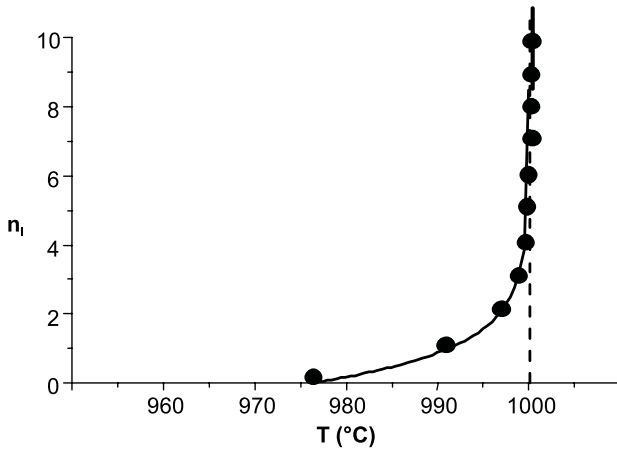


FIG. 2.25 – Nombre de couches liquides (2.20) à l'équilibre en fonction de la température. La température de fusion volumique est ici de 1000 °C. Il apparaît donc des couches liquides avant que la température de fusion ne soit atteinte. Soulignons cependant que compte tenu des ordres de grandeur des énergies de surface, l'effet reste confiné à une zone proche de la température de fusion volumique (une vingtaine de degrés dans le cas calculé ici). Le nombre de couches liquides diverge lorsque la température de fusion est atteinte.

Notons que dans le cas  $\Phi > 0$ , l'interface solide/liquide doit avoir une extension minimale. Dans ce cas, la fusion du cristal nécessite une surchauffe au-delà de la température de fusion volumique. Des gouttes liquides se forment non seulement sur la face cristalline mais également dans le volume. De tels phénomènes de surface ont été observés sur divers systèmes. Citons pour exemple le plomb dont les faces (100) présentent le phénomène de fusion de surface mais pas les faces de type (111) [49]. Soulignons enfin pour être complet que l'évolution avec la température du nombre de couches fondues dépendant étroitement du potentiel entre couches, d'autres situations peuvent être rencontrées. On traitera dans l'exercice XI le cas d'un potentiel de Van der Waals, dont les résultats sont proches de celui traité ici. D'autres formes de potentiel (moins général) peuvent induire des effets particuliers. Ainsi, dans le cas d'un potentiel tronqué, on peut s'attendre à une fusion de surface partielle, le nombre de couches liquides étant limité par la coupure du potentiel, avant de diverger brutalement lorsque la température de fusion volumique est atteinte (pour plus de détail, le lecteur pourra se référer à l'article de revues [50]). Dans le cas de la fusion de surface de couches supportées, le lecteur pourra se référer à [51].



# Chapitre 3

## Structure atomique des surfaces cristallines

### 3.1 Groupes ponctuels et groupes d'espace de surface

Il est clair que le nombre de réseaux possibles en 2D, ainsi que le nombre de groupes d'espace est beaucoup plus limité qu'en trois dimensions. Comme en cristallographie en 3D, nous allons définir les réseaux de Bravais possibles, compte tenu des symétries liées aux vecteurs de base. Ensuite, nous pourrions définir des groupes d'espace pour chaque réseau de Bravais en tenant compte du motif qui peut avoir une symétrie différente de celle du réseau considéré.

Dans un premier temps, nous allons énumérer les différents réseaux de Bravais en deux dimensions. Ces réseaux peuvent être décrits par un choix de deux vecteurs  $(\vec{a}, \vec{b})$  de modules  $\|\vec{a}\| \neq \|\vec{b}\|$  dans le cas général, ces deux vecteurs faisant un angle  $\alpha$  entre eux. On distingue alors plusieurs cas de figures conduisant à des degrés de symétrie différents en considérant la maille la plus petite :

- (i)  $a \neq b$  et  $\alpha \neq 90^\circ$  : maille quelconque
- (ii)  $a \neq b$  et  $\alpha = 90^\circ$  : maille rectangle
- (iii)  $a = b$  et  $\alpha \neq 90^\circ$  et  $120^\circ$  : maille pas tout à fait quelconque !
- (iv)  $a = b$  et  $\alpha = 90^\circ$  : maille carrée
- (v)  $a = b$  et  $\alpha = 120^\circ$  : maille losange

Les différents degrés de symétrie selon les différents cas apparaissent bien sur la figure 3.1, sauf peut-être le cas (iii) correspondant en fait à deux de ces mailles réunies formant un rectangle centré.

Dans le cas (iii), on ne choisit en fait pas la maille élémentaire décrite sur le dessin précédent mais on choisit une maille double, rectangulaire, et centrée donc avec un motif double. En effet, la symétrie de ce réseau est

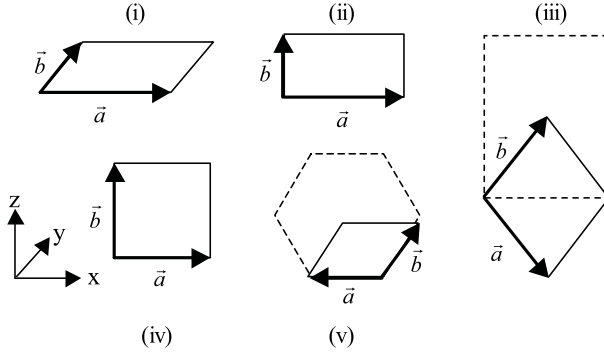


FIG. 3.1 – Réseaux de Bravais en deux dimensions.

alors plus claire que pour la maille élémentaire. Dans le tableau 3.1, nous dressons ces cinq possibilités de réseaux comme on les trouve dans les tables de cristallographie, avec les conventions adoptées internationalement (P signifie maille primitive et C maille centrée) :

TAB. 3.1 – Conventions internationales.

forme de la cellule	symbole du réseau	choix des axes	modules et angle	nom du système
parallélogramme	P	aucun	$a \neq b$ $\alpha \neq 90^\circ$	oblique
rectangle	P	2 vecteurs	$a \neq b$	rectangulaire
	C	orthogonaux	$\alpha = 90^\circ$	
carré	P	2 vecteurs de même norme, orthogonaux	$a = b$ $\alpha = 90^\circ$	carré
losange	P	2 vecteurs de même norme à $120^\circ$	$a = b$ $\alpha = 120^\circ$	hexagonal

À ce stade, nous allons identifier les symétries présentes pour chaque réseau de Bravais, sans s'occuper pour l'instant du motif, et donc définir les groupes ponctuels. Les conventions internationales sont les suivantes, comme en trois dimensions :

- (i) la dénomination du groupe ponctuel est constitué de trois symboles ;
- (ii) le 1<sup>er</sup> symbole indique un axe de symétrie par rotation  $2\pi/n$ , noté  $n$  ;
- (iii) le 2<sup>e</sup> symbole indique la présence de lignes de symétrie normales aux vecteurs de base (plans miroir en 3D qui deviennent des lignes en 2D) notées  $m$ , ou bien par défaut de lignes miroir avec glissement, notées  $g$  ;
- (iv) le 3<sup>e</sup> terme indique la présence d'autres miroirs et/ou de glissements.

Le tableau 3.2 donne la nomenclature et les groupes ponctuels pour les réseaux de Bravais 2D (les groupes ponctuels entre parenthèses sont les abréviations utilisées) :

TAB. 3.2 – Groupes ponctuels 2D.

système	oblique	rectangulaire	carré	hexagonal
1 <sup>er</sup> symbole	$n$ , indiquant l'angle de rotation $\frac{2\pi}{n}$ de l'axe de symétrie			
2 <sup>e</sup> symbole	aucun	ligne miroir normale à l'axe $x$ (et/ou glissement)	lignes miroir selon $x$ et $y$ (et/ou glissement)	lignes miroir selon $x$ , $y$ et $u$
3 <sup>e</sup> symbole	aucun	ligne miroir normale à l'axe $y$ (et/ou glissement)	lignes miroir à 45° de $x$ et $y$ (et/ou glissement)	lignes miroir 60° de $x$ , $y$ et $u$
groupes ponctuels	1,2 2mm (mm)	1m (m) 4mm (4m)	4 6,6mm (6m)	3,3m

Si maintenant nous ajoutons un motif sur les nœuds du réseau, les symétries résultantes seront en nombre inférieur ou égal aux symétries des groupes ponctuels correspondants. Les groupes d'espace sont énumérés dans le tableau 3.3.

TAB. 3.3 – Groupes d'espaces 2D.

système et symboles du réseau	groupe ponctuel	symboles du groupe d'espace		numéro du groupe d'espace
		complet	réduit	
oblique p (primitive)	1	p1	p1	1
	2	p211	p2	2
rectangulaire p et c	m	p1m1	pm	3
		p1g1	pg	4
		c1m1	cm	5
	2mm	p2mm	pmm	6
		p2mg	pmg	7
	p2gg	pgg	8	
	c2mm	cmm	9	
carré p	4	p4	p4	10
	4mm	p4mm	p4m	11
		p4gm	p4g	12
hexagonal p	3	p3	p3	13
	3m	p3m1	p3m1	14
		p31m	p31m	15
	6	p6	p6	16
	6mm	p6mm	p6m	17

Ces différents groupes d'espace sont illustrés sur la figure 3.2 en choisissant des motifs avec des symétries particulières :

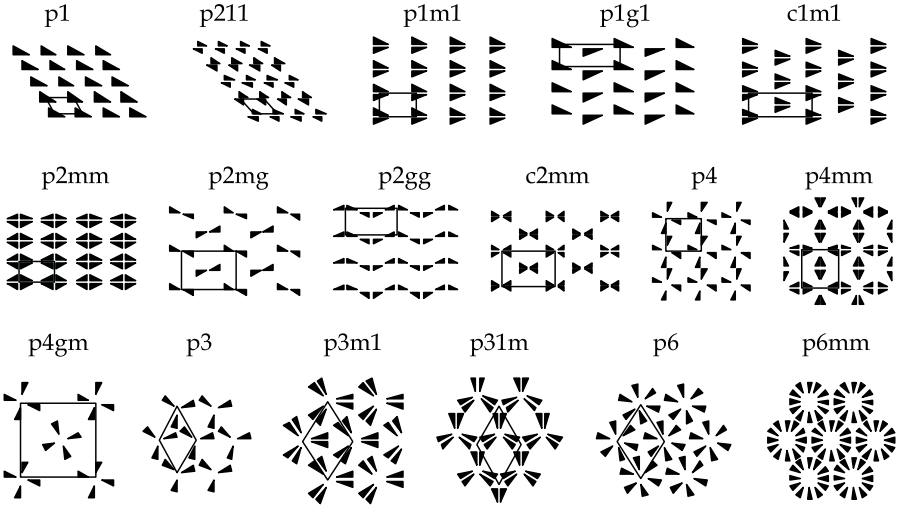


FIG. 3.2 – Quelques illustrations de groupes d'espace 2D.

### 3.2 Relaxation et reconstructions de surface

La structure cristalline des matériaux massifs résulte de la minimisation de l'énergie totale du système. Pour une surface, il en est de même, et il n'y a donc aucune raison que la structure de la surface prolonge celle du volume, sauf si cette configuration de surface présente la plus faible énergie. On considère en général deux types de modification de la structure de surface par rapport à la structure de volume. Dans le premier cas, appelé relaxation de surface, seule la distance entre plans est modifiée (par rapport au volume) en approchant la surface. Dans le second cas, c'est la structure cristallographique même du plan de surface qui est modifiée, certains atomes « sortant » du plan (ils « s'enfoncent » ou se « relèvent » par rapport à un plan équivalent dans le volume) ou certains atomes manquant dans le plan de surface par rapport à un plan équivalent dans le volume. Dans ce cas on parle de reconstruction de surface et la maille de surface est modifiée par rapport au cas d'une surface idéale (résultant du simple clivage de volume sans réarrangement). Dans ce qui suit, nous nous concentrerons essentiellement sur les différents types de reconstructions de surface.

Un bon exemple pour comprendre intuitivement que l'arrangement des atomes en surface peut changer par rapport au volume, est donné par les surfaces des semi-conducteurs. Prenons l'exemple du silicium, qui est un matériau



covalent cristallisant dans la structure diamant, avec quatre liaisons covalentes avec ses voisins (figure 3.3).

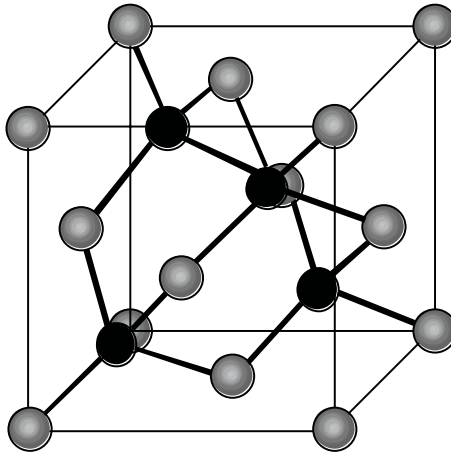


FIG. 3.3 – Structure diamant. En gris sont représentés les atomes en position cfc, en noir ceux sur quatre des huit sites tétraédriques possibles.

Les atomes en gris sont sur les sites correspondant à la structure cfc, et les atomes noirs sont dans quatre des huit sites tétraédriques de la structure cfc. On remarque ainsi que si on coupe selon la direction (111) on aura une ou trois liaisons pendantes selon l'endroit où on coupe, alors qu'en coupant selon la direction (100), on aura deux liaisons pendantes quel que soit le niveau de clivage. L'existence de liaisons pendantes est évidemment très défavorable du point de vue énergétique, et les atomes vont alors se déplacer par rapport aux sites du volume pour réarranger leurs liaisons pendantes entre eux. On dit que la surface se reconstruit.

On remarque ainsi de façon très générale que les reconstructions de surface vont dépendre de façon cruciale du réarrangement du cortège électronique des atomes. Ainsi, il est intuitif de penser que ces reconstructions seront très courantes dans le cas de matériaux fortement covalents comme les semi-conducteurs, moins courantes pour les métaux de transition qui se caractérisent par une bande de conduction d'électrons délocalisés dans le métal. Le cas des oxydes est plus complexe puisque selon l'orientation de la surface, le plan de surface peut être globalement neutre (il comporte autant de charges des deux signes) ou au contraire porter une charge électrique. Dans ce cas, deux situations peuvent être rencontrées selon que la surface possède ou ne possède pas un moment dipolaire. La figure 3.4 représente les trois types de surface ainsi rencontrées. Dans le cas des surfaces de type I, chaque plan parallèle à la surface est globalement neutre. Dans le cas des surfaces de type II, les plans sont chargés mais la séquence des plans est telle que le moment dipolaire total du motif est nul. Les surfaces de type III correspondent à des

empilements de plans chargés dont le motif porte un moment dipolaire non nul. Ces dernières surface sont dites polaires. Lorsque le motif contient deux plans non équivalents, deux coupes parallèles peuvent créer deux surfaces distinctes. C'est par exemple le cas du semi-conducteur GaAs (pour lequel on peut avoir des surfaces parallèles (111) terminées par As ou Ga) ou encore le cas de la surface (001) du titanate de strontium (pour lequel on peut avoir des surfaces terminées par SrO ou TiO<sub>2</sub>).

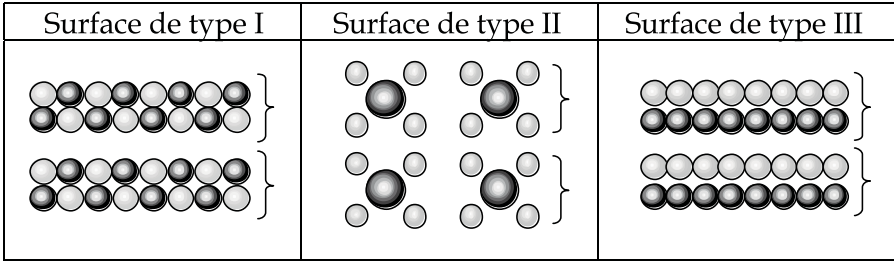


FIG. 3.4 – Différents types d'arrangement des ions en surface d'un cristal ionique.

Il est évident que toutes ces surfaces n'ont pas la même stabilité, les surfaces polaires étant les moins stables. On observe alors dans le cas des matériaux ioniques, des relaxations vers l'intérieur (décroissant généralement exponentiellement dans le solide) et des reconstructions, souvent non stœchiométriques, avec redistribution des charges de surface. Ceci pose de gros problèmes notamment pour interpréter les structures électroniques de surface pouvant résulter de liaisons pendantes à la surface ou de défauts structuraux et/ou de stœchiométrie (pour les surfaces d'oxyde voir [52]).

### 3.2.1 Notations utilisées

Une structure atomique bidimensionnelle, caractéristique d'une surface parfaite, est représentée par deux vecteurs de base qui traduisent la périodicité atomique par translation, ainsi que le motif atomique répété. La structure de surface sera donc repérée par cette base et ce motif. Étant donné que sous cette surface se trouve le cristal qui a une structure connue, la structure de surface est repérée par rapport au réseau de surface obtenu en créant la surface à partir du volume, sans réarrangement. Prenons le cas d'une structure cubique centrée coupée selon une direction (100) (figure 3.5) :

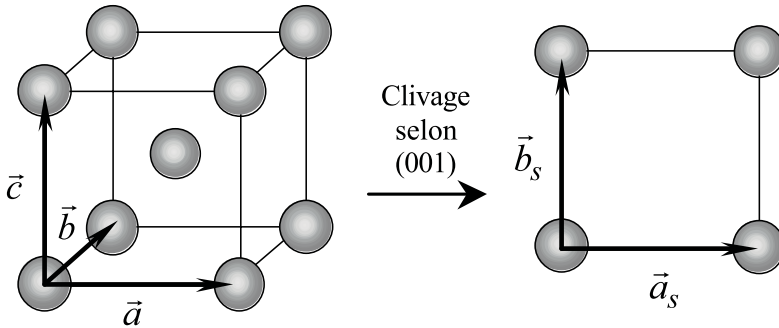


FIG. 3.5 – Clivage d’un cristal cubique centré selon (001) conduisant à un réseau de surface carré.

La surface non reconstruite a pour base  $(\vec{a}, \vec{b})$ . La surface reconstruite va être caractérisée par une nouvelle base  $(\vec{a}_s, \vec{b}_s)$ . On la repère par rapport à la base  $(\vec{a}, \vec{b})$  par la relation qui existe entre les deux jeux de vecteurs :

$$\begin{pmatrix} \vec{a}_s \\ \vec{b}_s \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} u_{11} & u_{12} \\ u_{21} & u_{22} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \vec{a} \\ \vec{b} \end{pmatrix} \quad (3.1)$$

La plupart du temps (pour les faces de haute symétrie) les vecteurs de base de la reconstruction de surface sont colinéaires aux vecteurs  $(\vec{a}, \vec{b})$  de sorte que la matrice précédente est diagonale. La notation matricielle est alors excessive et on note plus volontiers que la structure de surface est une structure  $u_{11} \times u_{22}$  du réseau de surface  $(\vec{a}, \vec{b})$  sans reconstruction. Donnons quelques exemples simples comme la reconstruction sur un réseau carré indiquée sur la figure 3.6 :

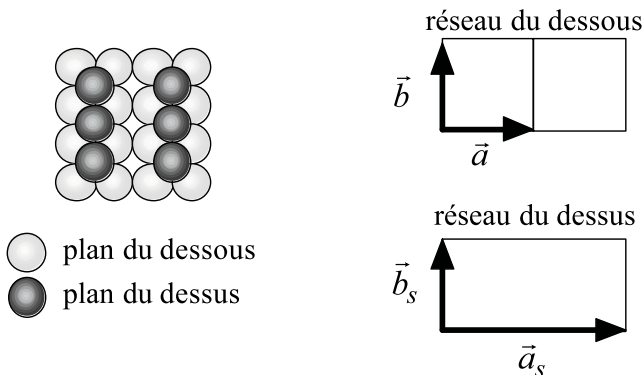


FIG. 3.6 – Reconstruction de surface  $2 \times 1$  d’un réseau carré.

On a donc la matrice diagonale suivante, qui correspond à l'écriture simplifiée  $2 \times 1$  :

$$\begin{pmatrix} \vec{a}_s \\ \vec{b}_s \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \vec{a} \\ \vec{b} \end{pmatrix}$$

Il existe également des cas particuliers de structure où on peut garder la notation  $n \times m$  alors que les  $u_{12}$  et  $u_{21}$  ne sont pas nuls. Ce sont les cas où le réseau reconstruit est bien homothétique du réseau non reconstruit, mais il est tourné par rapport au réseau non reconstruit. Un bon exemple est donné par la reconstruction de la figure 3.7 :

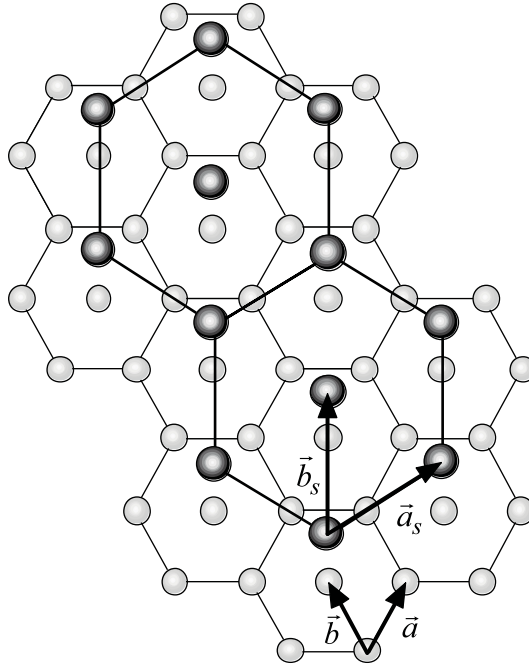


FIG. 3.7 – Reconstruction  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ .

Avec les notations du dessin on a :

$$\begin{pmatrix} \vec{a}_s \\ \vec{b}_s \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} 2 & -1 \\ 1 & 1 \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \vec{a} \\ \vec{b} \end{pmatrix}$$

Mais on peut noter cette structure de façon plus simple en remarquant que :

$$\|\vec{a}_s\| = \|\vec{b}_s\| = \sqrt{3}a$$

et que la base  $(\vec{a}_s, \vec{b}_s)$  est tournée de  $30^\circ$  par rapport à la base initiale. On note alors cette structure  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ .

En règle générale, si les bases sont colinéaires, on note la surstructure  $(a_s/a \times b_s/b)$  et si la structure a la même symétrie mais est tournée d'un angle  $\alpha$ , on note alors  $(a_s/a \times b_s/b)R\alpha^1$ . Cette terminologie étant définie, les différents types de réseau 2D définis dans le paragraphe précédent sont possibles. Ainsi, on pourra rencontrer des terminologies du type  $P2 \times 2$  ou  $C2 \times 2$ . Dans ce cas précis, les vecteurs de base de surface sont les mêmes (deux fois la base de la surface non reconstruite) mais les lettres P (primitive) et C (centrée) indique que le motif n'est pas le même (figure 3.8). On peut également appeler la surstructure  $C2 \times 2$  par  $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ , qui décrit la maille primitive. Les deux notations sont rencontrées dans la littérature.

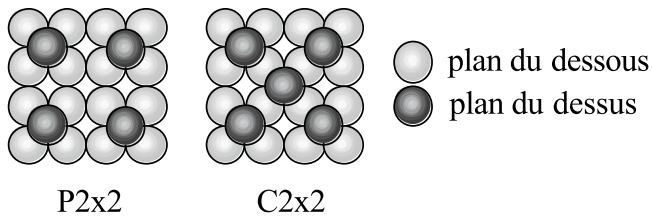


FIG. 3.8 – Reconstruction  $2 \times 2$  sur un réseau carré, avec pour motif un seul atome à gauche conduisant à une  $P2 \times 2$ , ou une maille centrée conduisant à une  $C2 \times 2$ .

### 3.2.2 Exemple de la reconstruction $7 \times 7$ de Si(111)

Les reconstructions de surface ne sont pas toujours aussi simples. De plus, elles peuvent faire intervenir plusieurs couches atomiques en dessous de la surface. Citons l'exemple célèbre de la surface (111) du silicium monocristallin qui se reconstruit en  $7 \times 7$  avec un motif complexe comme le montre l'image obtenue en microscopie à effet tunnel sur la figure 3.9 (dont nous verrons le principe dans la partie 3) :

Le schéma de la figure 3.10 montre l'arrangement des atomes sur la surface et sur les deux plans en dessous de la surface. Le losange représente le réseau de surface dont les vecteurs sont sept fois plus grands que la base du réseau non reconstruit.

En conclusion, le caractère bidimensionnel d'une surface lui confère des arrangements atomiques qui peuvent être très différents de la structure en volume. Pour pouvoir prédire ces reconstructions de surface, il est nécessaire de bien étudier le comportement électronique du matériau considéré. C'est ce que nous allons voir par la suite. Néanmoins, les calculs déjà complexes pour un matériau massif s'avèrent souvent inextricables dans le cas des surfaces car la rupture de symétrie apporte de sérieuses complications.

<sup>1</sup>Notons cependant que l'on ne précise pas la position relative des deux bases (ni dans le plan ni verticalement).

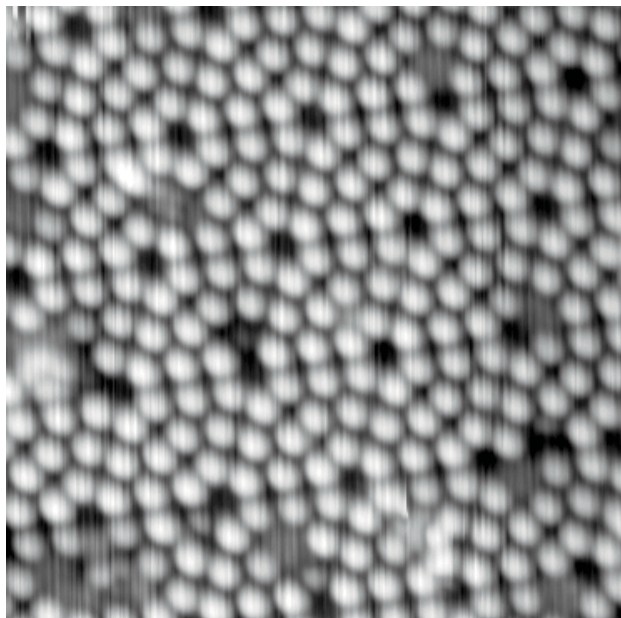


FIG. 3.9 – Image en microscopie tunnel de la reconstruction  $7 \times 7$  du Si(111) (cliché B. Kierren).

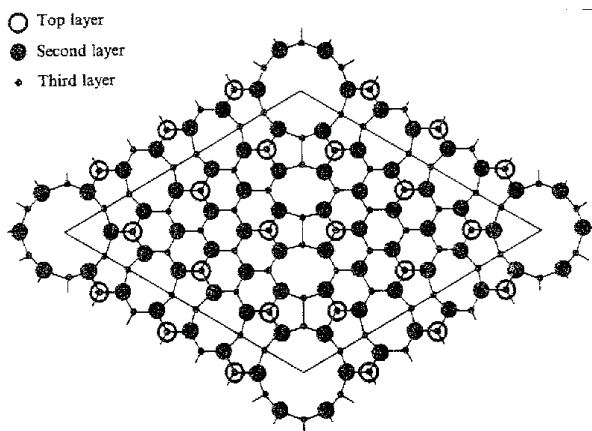


FIG. 3.10 – Modélisation d'une maille  $7 \times 7$  du Si(111) contenant 12 adatoms en première couche, 15 dimères en bordure (le long du trapèze) et de larges lacunes (d'après [53]).

### 3.3 Formations de domaines de surface

Une reconstruction de surface ne s'étend pas forcément sur toute la surface, en gardant une cohérence à grande distance. En particulier, il peut y

avoir par exemple coexistence de zones reconstruites et non reconstruites. Ainsi, une reconstruction de surface peut apparaître en divers endroits sur la surface avant d'occuper toute la surface. Un problème peut alors apparaître : le site de nucléation (là où s'initie la structure comme nous le verrons dans la partie croissance) d'une surstructure de surface peut différer d'un endroit à un autre de l'échantillon. Prenons par exemple un réseau de surface initial hexagonal : il existe des triangles « la tête en haut » et des triangles « la tête en bas ». Imaginons que sur cette surface se développe une surstructure qui peut s'arranger sur ces deux types de sites. Il est alors clair que lorsque deux surstructures qui ont nucléé sur ces deux sites différents se rejoignent, il existe un défaut d'empilement à la limite entre les deux structures, qui délimitent des domaines.

Un autre exemple d'existence de domaines arrive fréquemment lorsqu'on travaille sur des réseaux initiaux de haute symétrie. Prenons par exemple le cas de la face Si(001) qui, avant reconstruction, présente une symétrie d'ordre 4 en surface. Nous avons vu qu'après reconstruction, le Si s'arrange en surface pour créer une surstructure  $2 \times 1$ . Cependant, pour garder la symétrie d'ordre 4, apparaissent des zones reconstruites  $2 \times 1$  et des zones reconstruites  $1 \times 2$ . C'est effectivement ce qui est observé comme le montre l'image STM sur la figure 3.11. Soulignons cependant que dans le cas de la figure, la surface est en fait une surface vicinale (001) formée de marches et de terrasses. Il apparaît ainsi que les deux types de domaines correspondent à des niveaux différents.

Donnons quelques détails techniques pour comprendre cette image : la résolution de l'appareillage permet de distinguer deux atomes séparés de deux fois le paramètre cristallin ( $2a$ ), mais pas ceux séparés d'une seule distance interatomique ( $a$ ). Ainsi, les lignes observées correspondent à des rangées d'atomes séparés de  $a$ , les lignes étant distantes entre elles de  $2a$ . Nous remarquons ainsi que la succession de marches permet de délimiter nettement des zones reconstruites  $2 \times 1$  et des zones  $1 \times 2$  ; la jonction entre les domaines est donc dans ce cas précis une marche ! La raison en est la suivante : la structure diamant de Si n'a pas d'axe de symétrie d'ordre 4 selon (001), puisque les sites tétraédriques ne sont pas tous occupés (seule la moitié d'entre eux est occupée, et alterne d'un plan de sites tétraédriques à l'autre). En notant que (1) la reconstruction en  $2 \times 1$  dépend de cet arrangement des sites, et que (2) les marches ont une hauteur de deux plans atomiques, on remarque que pour deux terrasses adjacentes, les sites tétraédriques occupés sont tournés de  $90^\circ$  d'une terrasse à l'autre, expliquant ainsi la présence des deux domaines alternativement d'une terrasse à l'autre. On notera également sur la figure 3.11 qu'il existe deux types de marches alternant, l'une rugueuse, l'autre non. Ceci est lié à l'énergie de lisière, la plus faible étant la plus propice à des fluctuations (ici des crans) (voir chapitre précédent).

Une telle structure périodique de domaines n'est néanmoins pas systématique, et peut être purement aléatoire, comme par exemple dans le cas du composé NiMnSb qui a une structure cubique. On peut alors avoir sur la

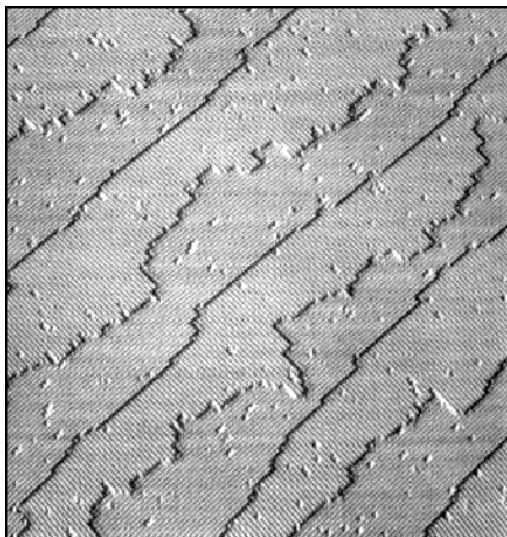


FIG. 3.11 – Image par microscopie tunnel de la surface Si(001). On remarque les terrasses, les marches (alternativement rugueuses et lisses) et les dimères orientés différemment selon la marche (d'après [54]).

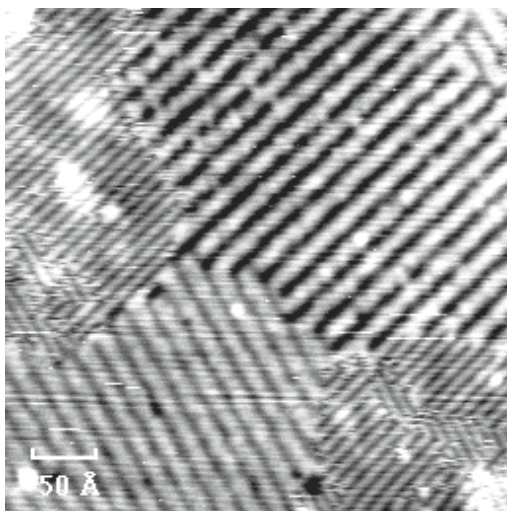


FIG. 3.12 – Image par microscopie tunnel de la surface (001) d'un cristal de NiMnSb exhibant plusieurs domaines avec différentes reconstructions (d'après [55]).

face (001) des surstructures  $2 \times 1 + 1 \times 2$  réparties aléatoirement sur une même terrasse, et même avoir des surstructures différentes qui coexistent, de type  $2 \times 1 + 1 \times 2$  et  $4 \times 1 + 1 \times 4$  comme le montre la figure STM sur la figure 3.12.



## Bibliographie

- [1] J.W. Gibbs, *Scientific Papers*, Vol. 1, Longman, London (1906) 184-218
- [2] P.S. de Laplace, *Oeuvres complètes*, Tome IV, supplément au livre X du *Traité de la mécanique céleste*, p. 394 (1805)
- [3] J.C. Heyraud, J.J. Métois, *Surf. Sci.* **128**, 334 (1983)
- [4] L. Landau, L. Lifshitz, *Théorie de l'élasticité*, MIR édition, Moscou (1967)
- [5] R. Shuttleworth, *Proc. Roy. Soc. London A* **63**, 444 (1950)
- [6] A.W. Adamson, *Physical Chemistry of surfaces*, John Wiley and Sons (1976)
- [7] B.C. Allan, *Liquid metal, chemistry and physics*, chapitre IV, S.Z. Beer editor, Dekker, New York (1972)
- [8] J. Gilman, *J. Appl. Phys.* **31**, 2208 (1960)
- [9] R. Jaccodine, *J. Electrochem. Soc.* **110**, 524 (1963)
- [10] P. Curie, *Bull. Soc. Fr. Min.* **8**, 145 (1885)
- [11] G. Wulff, *Z. Krist.* **34**, 446 (1901)
- [12] A.R. Forsyth, *Calculus of variations*, Dover, New York (1960)
- [13] C.H. Lupis, *Chemical thermodynamics of materials*, North Holland, New York (1983), p. 371
- [14] R. Kaishew, *Commun. Bulg. Acad. Sci.* **1**, 100 (1950)
- [15] P. Müller, R. Kern, *Surf. Sci.* **457**, 229-253 (2000)
- [16] H. Bonzel, *Phys. Rep.* **285**, 1 (2003)
- [17] J.J. Métois, P. Müller, *Surf. Sci.* **548**, 13 (2004)
- [18] H.J. Wasserman, J.S. Vermaak, *J. Surf. Sci.* **32**, 168 (1972) and C. Solliard, M. Flueli, *Surf. Sci.* 156 (1985) 487
- [19] G. Stoney, *Proc. Roy. Soc. London A* **82**, 172 (1909)
- [20] R. Martinez, W. Augustyniak, J. Golovchenko, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 1035 (1990)
- [21] H. Ibach, *Surf. Sci. Reports* 29 (1997) 193 et son correctif dans *Surf. Sci. Reports* **35**, 71 (1999)
- [22] M. Finot, I. Blech, S. Suresh, H. Fujimoto, *J. Appl. Phys.* **81**, 3457 (1997)
- [23] K. Dahmen, S. Lehwald, H. Ibach, *Surf. Sci.* **446**, 161 (2000)
- [24] R.D. Twisten, J.M. Gibson, *Phys. Rev. B* **50**, 17628 (1994)
- [25] B. Allen, *Trans. Mat. Soc. AIME* **227**, 1175 (1963). Voir aussi A. Cornet, J.P. Deville, *Physique et ingénierie des surfaces, Monographie de matériologie*, EDP Sciences, 1998
- [26] R. Kern, *The equilibrium form of a crystal*, in *Morphology of crystals*, Vol. A Terra, Tokyo, 1987, p. 79
- [27] L. Vitos, A. Ruban, H. Skriver, J. Kollar, *Surf. Sci.* **411**, 186 (1998)
- [28] D. Sander, H. Ibach, *Surface free energy and surface stress*, édité par H. Bonzel, *Landolt Börnstein New series Vol. III 42, Physics of covered surfaces* (2002), Chapitre 4.4
- [29] M. Nicholson, *Proc. Roy. Soc. A* **228**, 490 (1955)

- [30] R. Meade, D. Vanderbilt, Phys. Rev. B **40**, 3905 (1989) ; Phys. Rev. Lett. **63**, 1404 (1989)
- [31] M. Payne, N. Robert, N. Needs, R. Needeld, J. Joannopoulos, Surf. Sci 211/212 (1989) 1 and O. Alerhand, D. Vanderbilt, D. Meade, J. Joannopoulos, Phys. Rev. Lett. **61**, 1973 (1988)
- [32] W. Kossel, Nachrichten der Gesellschaft der Wissenschaften Göttingen Mathematisch-Physikalische Klasse, Band 135 (1927)
- [33] E. Williams, Surf. Sci. **299/300**, 502 (1994)
- [34] M. Giesen, Prog. Surf. Phys. **68**, 1 (2001)
- [35] P. Müller, A. Saul, Surf. Sci. Reports **54**, 157 (2004)
- [36] B. Croset, C. de Beauvais, Phys. Rev. B **61**, 3039 (2000)
- [37] K.A. Jackson, *Mechanism of growth in Liquid metals and solidifications*, Am. Soc. Metals, Cleavland, Ohio, 1958, p. 174
- [38] P. Nozières, F. Gallet, J. Phys. **48**, 353 (1987)
- [39] P. Nozières, *Shape and growth of crystal in Solids far from equilibrium*, C. Godrèche Editor, Cambridge, 1991, pp. 1-154
- [40] H. Müller-Krumbaar, *Current topics in Material Science*, E. Kaldis Editor, Vol. I, Amsterdam, 1978, pp. 1-47
- [41] J.M. Kosterlitz, D.J. Thouless, J. Phys. C **6**, 1181-1203 (1973)
- [42] P. Wolf, F. Gallet, S. Balibar, E. Rolley, P. Nozières, J. Phys. **46**, 1987 (1985)
- [43] C. Alfonso, J. Bermond, J.C. Heyraud, J.J. Métois, Surf. Sci. **262**, 371 (1992)
- [44] M. den Nijs, E. Riedel, E. Conrad, T. Engel, Phys. Rev. Lett. **55**, 1689 (1985)
- [45] J. Lapujoulade, Surf. Sci. Reports **20**, 191 (1994)
- [46] V. Ginzburg, L. Landau, Soviet Physic JETP **20**, 1064 (1950)
- [47] R. Lipowski, W. Speth, Phys. Rev. B **28**, 3983 (1983)
- [48] B. Pluis *et al.*, Surf. Sci. 239 (1990) 265 et 282
- [49] J. Van der Veen, J.M. Frenken, Surf. Sci. **178**, 382 (1986)
- [50] A.A. Chernov, L.V. Mikhev, Physica A **157**, 1042 (1989)
- [51] P. Müller, R. Kern, Surf. Sci. **529**, 59 (2003)
- [52] C. Noguéra, *Physique et chimie des surfaces d'oxyde*, Edition Eyrolles CEA, 1995
- [53] K. Takayanagi, Y. Tanishiro, S. Takahashi, M. Takahashi, Surf. Sci. **164**, 367 (1985)
- [54] M.G. Lagally, Y.W. Mo, R. Kariotis, B.S. Swartzentruber, M.B. Webb, *Kinetic of Ordering and Growth at Surfaces*, M.G. Lagally Editor, Plenum, New York, 1990
- [55] P. Turban, S. Andrieu, B. Kierren, E. Snoeck, C. Teodorescu, A. Traverse, Phys. Rev. B **65**, 134417 (2002)

# Problèmes et exercices

## I. Évolution de l'énergie de surface d'un cristal avec la température \*\*

On considère un cristal de volume  $V$  contenant  $N$  atomes dont  $N_s$  atomes en surface.

**I/** Montrer que la densité d'énergie libre de surface peut être définie par  $\gamma = N_s (f_s - f_v)$  où  $f_s$  et  $f_v$  sont les énergies libres (par unité de surface) pour un atome de surface et de volume respectivement.

**II/** Considérant que chaque atome peut être décrit comme un oscillateur harmonique d'énergie  $\varepsilon_i = (n_i + 1/2) h\nu_i$  par degré de liberté  $i = 1, 2, 3$  (modèle d'Einstein), montrer que la fonction de partition par atome peut s'écrire :

$$z = e^{-\phi/kT} \prod_{i=1}^3 \left( \frac{e^{-2h\nu_i/kT}}{1 - e^{-h\nu_i/kT}} \right)$$

où  $\phi$  est une énergie potentielle supplémentaire par atome.

**III/** En déduire l'énergie libre par atome.

**IV/** Appliquant la même procédure pour des atomes de surface, en déduire que à haute température  $kT \gg h\nu$  on peut écrire :

$$\gamma(T) = \gamma(0) + \frac{N_s}{2} \sum_{i=1}^3 h |\nu_{i,s}/\nu_{i,v} - 1| \nu_{i,v} + N_s kT \ln \prod_{i=1}^3 \nu_{i,s}/\nu_{i,v}$$

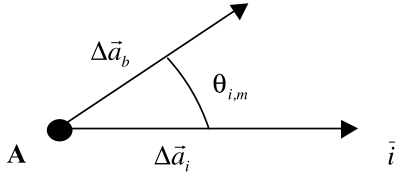
où les indices  $s$  et  $v$  permettent de distinguer les fréquences de vibration de surface et de volume et où  $\gamma(0) = N_s (\phi_s - \phi_v)$ .

**V/** On évaluera les fréquences de vibration en supposant (1) qu'un atome A, lorsqu'il vibre dans la direction  $m$  d'un autre atome B, est soumis à une force  $\vec{f}_{AB} = -K \Delta \vec{a}_b$  où  $\Delta \vec{a}_b$  est le déplacement dans la direction AB et  $K$  une constante de raideur, (2) que la fréquence de vibration d'un atome de masse  $M$  est donnée par la relation  $\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{K/M}$ . En déduire que la composante de la force totale exercée sur l'atome A dans la direction  $i$  est donnée par :

$$F_{AB,i} = -K \sum_m \Delta a_i \cos^2 \theta_{i,m}$$

où  $\Delta a_i$  est la projection de  $\Delta \vec{a}_b$  dans la direction  $i$  et  $m$  l'indexation sur les voisins. (On suppose que les constantes de raideur  $K$  sont les mêmes pour les atomes de surface et les atomes de volume.) Montrer alors que :

$$(\nu_{i,s}/\nu_{i,v})^2 = \frac{\sum_m \cos^2 \theta_{i,m}|_s}{\sum_m \cos^2 \theta_{i,m}|_v}$$



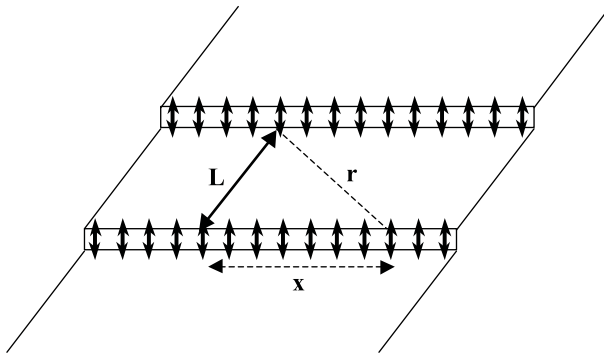
VI/ Montrer alors que pour la surface (001) d'un cristal de Kossel, on a :

$$\gamma(T) = \gamma(0) + \frac{N_s}{2} k \theta_E \left( 1 - \frac{1}{\sqrt{2}} \right) - \frac{N_s}{2} k T \ln \sqrt{2}$$

où  $\theta_E = h\nu/k$  définit la température d'Einstein du solide.

## II. Interaction électrostatique entre gradins \*\*

Deux gradins rectilignes de longueur infinie, parallèles à la direction  $Ox$ , distants de  $L$  et de hauteur  $h$  négligeable devant  $L$ , portent chacun une distribution de dipôles électrostatiques de moment  $P = \delta e$  (où  $e$  est la charge de l'électron et  $\delta \ll 1$ ) périodiquement répartis en  $x_n = na$  ( $n$  entier variant entre  $-\infty$  et  $+\infty$ ).



Le but de l'exercice est de trouver l'énergie d'interaction entre gradins  $W^{int}(P, a, L)$ . À cette fin :

I/ Donner l'expression générale de l'énergie d'interaction entre deux dipôles situés à une distance  $r = \sqrt{x^2 + L^2}$ .

**II/** Calculer cette expression en supposant les dipôles perpendiculaires à la face qui porte le gradin (voir figure).

**III/** Écrire sous la forme d'une somme discrète l'énergie d'interaction entre un dipôle d'une rangée et l'ensemble des dipôles de l'autre rangée.

**IV/** Transformer cette somme discrète en intégrale et calculer l'intégrale pour  $L \gg a$ .

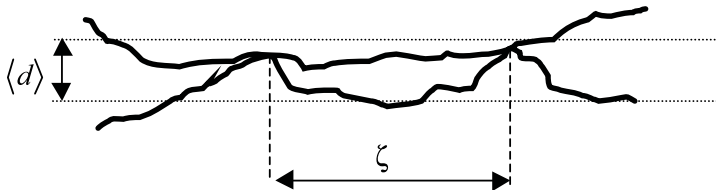
**V/** L'énergie d'interaction entre les deux gradins est alors obtenue par simple application du principe de superposition. En déduire l'énergie d'interaction par unité de longueur entre les deux gradins.

### III. Interaction entropique entre marches \*\*

L'amplitude de fluctuation d'une marche isolée de longueur  $L$  et d'énergie de lièvre  $\tilde{\beta}$  peut s'écrire sous la forme  $\langle x^2 \rangle = \alpha kTL / \tilde{\beta}_1$  où  $\alpha$  (voir cours) est un coefficient numérique dépendant des conditions aux limites (les deux extrémités de la marche sont ancrées sur deux défauts, les extrémités de marches sont libres). Ainsi, une marche isolée de longueur infinie est caractérisée par une amplitude de fluctuation infinie. Il n'en est pas de même pour une marche confinée entre deux autres marches, où la déviation est bornée par la distance moyenne entre marches. En effet dès qu'une marche atteint sa voisine, elle doit reculer du fait de l'impossibilité de croisement entre marches.

**I/** Expliquer pourquoi chaque fois qu'une marche entre en collision avec une autre, l'entropie est diminuée d'un facteur  $k \ln 2$ .

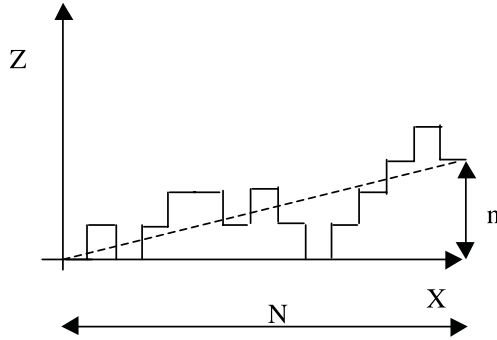
**II/** Définissant  $\zeta$  la distance entre deux collisions le long d'une marche et notant  $\langle d \rangle$  la distance moyenne entre marches (voir figure), montrer que le nombre de collisions par unité de longueur de marche  $1/\zeta$  est proportionnel à  $kT / \tilde{\beta}_1 d^2$ .



**III/** En déduire que l'interaction entropique introduit un terme supplémentaire d'énergie proportionnel à  $d^{-2}$ .

## IV. Étude de la rugosité d'une marche cristalline \*\*(\*)

On considère un cristal cubique simple (cristal de Kossel) dont les atomes sont représentés par des cubes juxtaposés de volume  $a^3$ . On considère une marche séparant deux terrasses (001). Cette marche possède des crans monoatomiques (voir figure). Un cran est dit positif s'il déplace la marche vers  $z > 0$ , négatif dans le cas contraire. On désigne par  $N^+$ ,  $N^-$  et  $N^o$  le nombre de sites crantés positivement, négativement ou non crantés respectivement. Le nombre total de sites dans la direction  $x$  est donc  $N = N^+ + N^- + N^o$ . On définira l'angle moyen de la marche  $\text{tg}\varphi = n/N$  (voir figure). On notera  $N\varepsilon_o$  l'énergie d'une marche non crantée, chaque cran (positif ou négatif) ajoutant à la marche une énergie  $\varepsilon$ .



- I/ Calculer  $N^o$ ,  $N^+$  et  $N^-$  en fonction de  $N$ ,  $M = N - N^o$  et  $n$ .
- II/ Exprimer l'énergie de la marche crantée de direction  $\varphi$ .
- III/ Exprimer le nombre de configurations possibles de cette marche d'énergie  $E$
- IV/ Montrer qu'à l'équilibre thermique avec un thermostat :

$$\sqrt{N^+N^-} = N^o \exp(-\varepsilon/kT) = N^o \eta$$

V/ En élevant l'expression précédente au carré, montrer que  $M$  est solution d'une équation du second degré dépendant de  $\eta$  et  $\varphi$ . Déterminer à l'équilibre la valeur moyenne de  $M$  pour  $\varphi \leq 0$  et  $\varphi \geq 0$  (on se limitera au cas  $\eta \leq 1/2$ ).

VI/ Calculer la valeur limite de la valeur moyenne de  $M$  et de l'entropie de la marche pour  $T \rightarrow 0$ .

## V. Fluctuations thermiques d'une marche isolée \*\*

On considère une marche isolée sur une surface. La marche est dans la direction  $y$ , sa normale est  $x$ .

**I/** Montrer que si la marche est localement déplacée d'une quantité  $x(y)$ , l'énergie de marche devient  $\beta_1 \int \sqrt{1+p^2} dy$  où  $p = dx/dy$  est la pente locale et  $\beta_1$  l'énergie libre de marche en l'absence de toute fluctuation.

**II/** Montrer ainsi que pour de faibles fluctuations, la variation d'énergie libre de marche devient  $\Delta E = \int \frac{1}{2} \beta_1 p^2 dy$ .

**III/** Posant  $x = \sum_q x_q e^{iqy}$ , montrer que  $\Delta E = \frac{1}{2} \sum_q \beta_1 q^2 L \langle x_q^2 \rangle$  (notations du livre).

**IV/** Attribuant une énergie  $kT/2$  à chaque mode (théorème de l'équipartition de l'énergie) montrer que  $\langle |x_q^2| \rangle = kT / (\beta_1 q^2 L)$ .

**V/** Montrer que la valeur moyenne  $\langle x^2 \rangle = \sum_q q \langle |x_q^2| \rangle$  s'écrit  $\langle x^2 \rangle = LkT/12\beta_1$  (on notera que  $\sum n^{-2} = \pi^2/6$ ).

## VI. Théorème de Herring \*\*\*

**I/** Montrer que l'enthalpie libre d'une surface  $K$  peut s'écrire sous la forme :

$$G = \iint \beta(p_x, p_y) dx dy \quad \text{où} \quad \beta(p_x, p_y) = \gamma(p_x, p_y) \sqrt{1 + p_x^2 + p_y^2}$$

(notations du texte de cours,  $p_i = dz/di$  avec  $i = x, y$ ).

**II/** Montrer que pour une telle surface  $K$  on peut écrire :

$$\iint \beta(p_x, p_y) dx dy \approx \frac{1}{2} \iint \tilde{\gamma} (p_x^2 + p_y^2) dx dy \quad \text{où} \quad \tilde{\gamma} \text{ est la rigidité de surface.}$$

**III/** On considère une modification locale de hauteur de la surface  $\delta z(x, y)$ . Montrer alors que la variation d'enthalpie de surface peut s'écrire sous la forme :

$$\delta G = \iint \left( \frac{\partial \beta}{\partial p_x} \delta p_x + \frac{\partial \beta}{\partial p_y} \delta p_y \right) dx dy \quad \text{où} \quad \delta p_i = \frac{\partial}{\partial i} \delta z$$

En déduire par une simple intégration par parties que :

$$\delta G = - \iint \left( \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial \beta}{\partial p_x} + \frac{\partial}{\partial y} \frac{\partial \beta}{\partial p_y} \right) dx dy \delta z$$

**IV/** Le potentiel chimique d'une particule de volume  $v$  n'étant défini qu'à une constante près  $\mu' = \mu - \mu_o$ , montrer que lorsque le nombre de particules

de surface varie de  $\delta n$ , l'enthalpie de surface varie de :

$$\delta G' = \int (\mu - \mu_o) \delta n = \frac{1}{v} \int (\mu - \mu_o) dx dy \delta z$$

Montrer ainsi qu'à l'équilibre où  $\delta G - \delta G' = 0$ , on a :

$$\mu = \mu_o - v \left[ \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial \beta}{\partial p_x} + \frac{\partial}{\partial y} \frac{\partial \beta}{\partial p_y} \right]$$

constituant le théorème de Herring.

**V/** Montrer que :

$$\frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial \beta}{\partial p_x} \right) = \ddot{z} \left[ \frac{\partial^2 \gamma}{\partial \dot{z}^2} \sqrt{1 + \dot{z}^2} + 2 \frac{\partial \gamma}{\partial \dot{z}} \frac{\dot{z}}{\sqrt{1 + \dot{z}^2}} + \gamma (1 + \dot{z}^2)^{-3/2} \right]$$

où  $\dot{z} = \partial z / \partial x$  et  $\ddot{z} = \partial^2 z / \partial x^2$ , d'où avec  $\varepsilon = \arctg \dot{z}$  (soit  $d\varepsilon = \frac{d\dot{z}}{1 + \dot{z}^2}$ ) et la définition du rayon de courbure local  $R_x = \ddot{z} (1 + \dot{z}^2)^{-3/2}$ , montrer que l'on peut écrire :

$$\mu = \mu_o + V \left[ \gamma \left( \frac{1}{R_x} + \frac{1}{R_y} \right) + \frac{1}{R_x} \frac{\partial^2 \gamma}{\partial \varepsilon_x^2} + \frac{1}{R_y} \frac{\partial^2 \gamma}{\partial \varepsilon_y^2} \right]$$

En déduire que le potentiel chimique d'une zone courbe est plus élevé que celui d'une zone plane.

**VI/** Montrer que pour une goutte liquide de rayon  $R$  le théorème de Herring se ramène à l'équation de Gibbs Thomson  $\Delta\mu = 2v \frac{\gamma}{R}$ .

## VII. Guérissage d'une surface \*\*

(W. Mullins, J. Appl. Phys. **28**, 333 (1957) ; **30**, 77 (1959).)

**I/** Soit une surface  $K$  dans laquelle on a creusé des sillons sinusoïdaux de profil  $z(x, t = 0) = z_o \cos(2\pi x/L)$ . Montrer par utilisation du théorème de Herring que le potentiel chimique local (par unité de volume) s'écrit :

$$\mu = \mu_o + \tilde{\gamma} \left( \frac{\partial^2 z}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 z}{\partial y^2} \right).$$

**II/** Nous admettons que la température de surface est suffisamment élevée pour que la diffusion de surface soit négligeable devant l'évaporation. La vitesse d'évaporation locale est alors donnée par  $dz/dt = C(\mu - \mu_o)$  où  $C$  est une constante cinétique. Montrer que l'équation d'évolution du profil en fonction du temps est donnée par :  $z(x, t) = z(x, t = 0) \exp(-t/\tau)$  où  $\tau$  est une constante dépendant de  $L$  et de  $C$  que l'on déterminera. Commenter le résultat ainsi obtenu.

**III/** Reprendre le même problème dans le cas où l'évaporation est négligeable devant la diffusion de surface. Noter que dans ce cas, la vitesse locale est  $dz/dt = -\vec{\nabla} \cdot \vec{j}$  où  $\vec{j} = -D \vec{\nabla} \mu$  et  $D$  le coefficient de diffusion de surface (pour plus de détails, voir partie 6). Commenter.



## VIII. Suppression de Laplace dans un cristal 3D \*\*

(D'après R. Kern, P. Müller, Surf. Sci. **392**, 103 (1997).)

On considère un cristal 3D (de volume  $\ell_x \ell_y \ell_z$ ) soumis à son propre tenseur de contraintes de surface supposé isotrope ( $\tilde{s}_A$ ).

I/ Montrer que l'énergie élastique totale peut s'écrire sous la forme (notations du texte du cours) :

$$W = \frac{E_A h \ell_x \ell_y}{2(1 + \nu_A)(1 - 2\nu_A)} [(1 - \nu_A)(\varepsilon_{xx}^2 + \varepsilon_{yy}^2 + \varepsilon_{zz}^2) + 2\nu_A(\varepsilon_{xx}\varepsilon_{yy} + \varepsilon_{xx}\varepsilon_{zz} + \varepsilon_{yy}\varepsilon_{zz})] + 2\tilde{s}_A \ell_x \ell_y (\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy}) + 2\tilde{s}_A h [\ell_x (\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{zz}) + \ell_y (\varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz})] \quad (\text{Ia})$$

II/ Dans le cas d'un cristal de forme cubique  $\ell_x = \ell_y = \ell_z$ , montrer que les composantes du tenseur de déformation minimisant l'énergie totale s'écrit :

$$\varepsilon_{xx}^* = \varepsilon_{yy}^* = -\frac{1 - \nu_A}{E_A} \left[ \frac{2\tilde{s}_A}{h} + \frac{2\tilde{s}_A}{\ell} \frac{1 - 3\nu_A}{1 - \nu_A} \right],$$

$$\varepsilon_{zz}^* = -\frac{1 - \nu_A}{E_A} \left[ \frac{4\tilde{s}_A}{\ell} - \frac{2\nu_A}{1 - \nu_A} \frac{4\tilde{s}_A}{h} \right] \quad (\text{Ic})$$

III/ En déduire que l'énergie élastique totale minimisée s'écrit :

$$W_{\min.}/\ell^3 = \frac{3}{2} \frac{E_A}{1 - 2\nu_A} \varepsilon_{xx}^{*2} + 12\tilde{s}_A \frac{\varepsilon_{xx}^*}{\ell} + e = 6 \left( \frac{\tilde{s}_A}{\ell} \right) \varepsilon_{xx}^*$$

Montrer que ceci est équivalent à l'énergie élastique d'un cristal soumis sur chacune de ces six faces à la pression  $f = -4 \left( \frac{\tilde{s}_A}{\ell} + \frac{3}{2} \frac{E_A}{1 - 2\nu_A} \frac{e}{\ell} \right)$ . En déduire que la pression de Laplace peut s'écrire sous la forme :

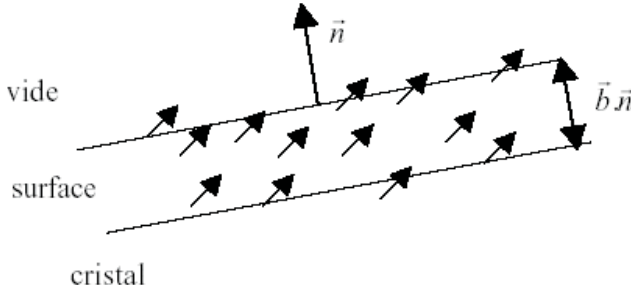
$$\Delta P = -\frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 f_{ii} = 4 \left( \frac{\tilde{s}_A}{\ell} \right)$$

## IX. Représentation de Herring du gamma-graphe \*

(D'après Herring, in *Structure and properties of solid surfaces*, éd. Gomer and Smith, Chicago Press (1953) 5 and J. Mackenzie, A. Moore, J. Nicholas, J. Phys. Chem. Solids **185** (1962).)

On veut calculer, dans un modèle de liaisons coupées, l'énergie de surface pour une orientation quelconque. À cette fin, on considère la figure suivante sur laquelle est représentée un type de liaisons (caractérisée par le vecteur  $\vec{b}$

entre les atomes  $i$  et  $j$  liés et que l'on appellera liaisons de type  $\vec{b} = \vec{r}_i - \vec{r}_j$ ) que l'on doit couper pour cliver le cristal. La surface est caractérisée par le vecteur unitaire normal à celle-ci et notée  $\vec{n} = \vec{N}_{hkl} / N_{hkl}$  où  $\vec{N}_{hkl}$  est un vecteur du réseau réciproque normal au plan (hkl) du réseau direct.



**I/** Montrer que les liaisons à couper par unité de surface sont caractérisées par  $\vec{b} \cdot \vec{n} \neq 0$  et positif et sont comprises dans un élément de volume d'épaisseur  $\vec{b} \cdot \vec{n}$  et de surface unitaire.

**II/** Notant  $\Phi(\vec{b})$  l'énergie d'une liaison, calculer l'énergie nécessaire pour créer la face considérée lorsque seules des liaisons de type  $\vec{b}$  doivent être coupées. En déduire que lorsque plusieurs types de liaisons doivent être coupées, indexées de  $i = 1$  à  $p$ , l'énergie de surface s'écrit :

$$\gamma(\vec{n}) = \frac{1}{\Omega} \sum_{i=1}^p \Phi(\vec{b}_i) \vec{n} \cdot \vec{b}_i = \frac{\vec{n} \cdot \vec{\Sigma}_p}{\Omega}$$

où  $\Omega$  est un volume atomique.

**III/** Pour un cristal donné, lorsqu'on change d'orientation,  $\vec{\Sigma}_p$  peut rester constant dans un certain angle solide. On peut de ce fait écrire  $\gamma(\vec{n}) = \Omega^{-1} |\Sigma_p| \cos \theta$  où  $\theta$  est l'angle entre  $\vec{\Sigma}_p$  et  $\vec{n}$ . En déduire que le gamma-graphe est formé de portions de sphères ayant une origine commune.

**IV/** Construire le gamma-graphe dans le cas d'un cristal cubique centré 2D lorsqu'on ne considère que les deux premiers voisins.

## X. Théorème de Wulff et de Herring \*

On considère un cristal à deux dimensions.

**I/** Considérant les équations du cours :

$$\lambda x = -\frac{d\beta}{dp} \quad \text{et} \quad \lambda z = \beta + p \frac{d\beta}{dp},$$

montrer que  $\lambda x = -(\dot{\gamma} \cos \theta + \gamma \sin \theta)$  et que  $\lambda z = \gamma \cos \theta - \dot{\gamma} \sin \theta$  avec  $\dot{\gamma} = \partial\gamma/\partial\theta$ .

**II/** Sachant que le rayon de courbure local d'une courbe  $z(x)$  est donné par :

$$R = \frac{(\dot{x}^2 + \dot{z}^2)^{3/2}}{|\dot{x}\ddot{z} - \dot{z}\ddot{x}|} \quad \text{où} \quad \dot{x} = dx/d\theta \quad \text{et} \quad \ddot{x} = d^2x/d\theta^2 \quad (\text{et de même pour } z),$$

en déduire que pour la forme d'équilibre  $\lambda R_{eq} = |\gamma + \dot{\gamma}|$ . En déduire que lorsque l'énergie de surface est isotrope, la forme d'équilibre est une sphère de rayon  $R$ .

**III/** En déduire qu'une face plane (F) appartenant à la forme d'équilibre est caractérisée par un point de rebroussement dans le gamma-graphe. De même, en déduire que si la forme d'équilibre a une partie courbe, le gamma-graphe correspondant est une portion de cercle.

## XI. Fusion de surface et potentiel Van der Waals \*\*

On considère que les interactions entre couches d'un solide peuvent être décrites par des interactions du type Van der Waals.

**I/** Montrer que la variation d'énergie de surface avec l'épaisseur peut s'écrire :

$$\gamma(n) = \frac{K}{2} \sum_{i=1}^n i^{-3} = \alpha \gamma_\infty \sum_{i=1}^n i^{-3} \quad \text{avec} \quad 1/\alpha = \sum_{i=1}^{\infty} i^{-3} = 1,202$$

**II/** En déduire que le nombre de couches liquides à  $T < T_m$  où  $T_m$  est la température de fusion de volume peut s'écrire (notations du cours) :

$$n_l = \left[ \frac{a^2 \alpha \Phi_\infty}{\Delta S_m (T_m - T)} \right]^{1/3}$$

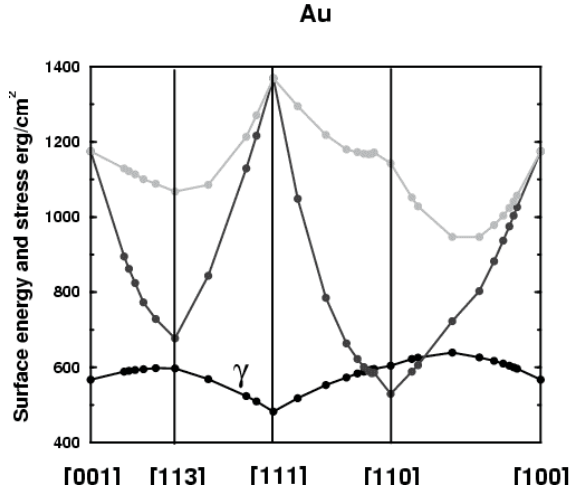
**III/** Comparer le résultat obtenu à celui obtenu pour des interactions en  $\exp(-n)$ . On pourra notamment discuter le cas limite  $n_l \rightarrow 0$ .

**IV/** Dans certains cas, on observe une fusion partielle, avec fusion de quelques couches à  $T < T_1 < T_m$ . La fusion ne reprenant de façon brutale (pour tout le volume) qu'à  $T = T_m$ , que pensez-vous de la forme du potentiel dans ce cas ?

## XII. Anisotropie de contraintes de surface \*\*

(D'après P. Müller, A. Saul, Surface Science Reports **54**, 157 (2004).)

Sur la figure suivante sont reportées l'anisotropie d'énergie de surface (notée  $\gamma$ ) et l'anisotropie de contraintes de surface calculées pour l'or.



Répondre qualitativement aux questions suivantes :

**I/** Pourquoi alors qu'une seule courbe suffit à caractériser l'énergie de surface, deux courbes sont-elles nécessaires pour caractériser les contraintes de surface ?

**II/** Pourquoi l'anisotropie de contraintes de surface est-elle plus importante que l'anisotropie d'énergie de surface ?

**III/** Pourquoi une des deux courbes décrivant les contraintes de surface est elle plus anisotrope que l'autre ? Identifier les composantes de contraintes de surface auxquelles correspondent chacune de ces deux courbes.

**IV/** Pourquoi *grosso modo* les minima d'énergie de surface correspondent-ils à des maxima de contraintes de surface ?

**V/** Discuter du signe de la quantité  $\partial\gamma/\partial\varepsilon$  où  $\varepsilon$  est la déformation.

Deuxième partie

Propriétés des surfaces



LES PROPRIÉTÉS D'UN MATÉRIAU dépendent étroitement de sa structure atomique. La surface d'un matériau étant caractérisée par une structure différente de celle de son volume (absence d'atomes dans le demi-espace supérieur, reconstruction, relaxation, adsorption. . .), il en va de même des propriétés physico-chimiques générales de la surface par rapport au volume. Nous allons considérer dans cette partie les propriétés vibrationnelles, électroniques, magnétiques, optiques et chimiques des surfaces une à une. Par souci pédagogique, nous commencerons, dans le cas des propriétés vibrationnelles, grâce à des modèles simples à une dimension permettant d'introduire les grandes tendances (états caractéristiques de surface, états résonnants de surface, magnétisme de surface) que nous reverrons de façon plus approfondie lors de l'étude des propriétés électroniques des surfaces. L'étude des propriétés optiques, rendue complexe par des notions telles que la non localité du champ électromagnétique à la surface d'un solide, sera essentiellement centrée sur l'examen des corrections de surface aux lois de Fresnel. Enfin, nous aborderons les propriétés de ségrégation de surface.





# Chapitre 1

## Propriétés vibrationnelles

### 1.1 Introduction

L'ÉTUDE DE LA PROPAGATION du son dans un milieu continu élastique est un vieux problème de mécanique des milieux continus. La vitesse de propagation du son est alors indépendante de la longueur d'onde. Il ne peut pas en être de même dans un cristal qui cesse de se comporter comme un milieu continu dès que la longueur d'onde de la vibration devient comparable aux distances inter-atomiques. On décrit alors les modes de vibration à partir du concept de phonons. Ce sont Born et von Karman [1] qui dès le début du XX<sup>e</sup> siècle, entreprirent de décrire les vibrations atomiques à partir de deux éléments : la structure cristallographique du matériau et les potentiels ou forces entre atomes. S'est ainsi développée ce que l'on appelle désormais la théorie dynamique des cristaux [2].

Dans un premier temps, l'influence de la surface fut bien évidemment négligée. Cependant la réduction du nombre de voisins pour des atomes de surface, par rapport aux atomes de volume, ne peut que modifier localement les modes de vibration cristallin comme nous allons le voir de façon plus détaillée.

Pour des raisons pédagogiques évidentes, nous introduirons ces modes de surface par l'examen des modes de vibration d'une chaîne linéaire diatomique. (La surface étant alors réduite à un atome, le volume au reste de la chaîne.) Nous traiterons également par un passage à la limite le cas de la chaîne monoatomique. Enfin, nous étendrons ces résultats au cas réel de cristaux tridimensionnels.

## 1.2 Vibrations cristallines d'une chaîne linéaire diatomique de longueur finie

Nous considérerons un cristal unidimensionnel de longueur finie  $L = na$  où  $a$  est la dimension de la maille élémentaire. La maille élémentaire est supposée contenir deux types d'atomes de masse  $m$  et de masse  $M$  (avec  $m < M$ ). Les deux atomes sont distants de  $a/2$  et sont supposés liés par un ressort de constante de raideur  $\beta$  (afin de ne pas compliquer inutilement le propos, nous ne considérons qu'une interaction entre proches voisins). Plus précisément  $\beta$  est appelé constante de force et peut être identifié à la dérivée seconde du potentiel entre atomes.

Les atomes sont numérotés de 1 à  $n$  et le déplacement de l'atome  $n$  par rapport à sa position d'équilibre est noté  $u_n$  (voir figure 1.1).

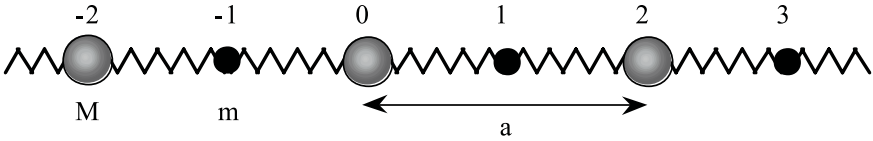


FIG. 1.1 – Chaîne unidimensionnelle biatomique infinie.

### 1.2.1 Cas de la chaîne infinie

#### 1.2.1.1 Chaîne diatomique

Les équations du mouvement s'écrivent pour chaque type d'atome :

$$M \frac{d^2 u_{2n}}{dt^2} = \beta (u_{2n+1} + u_{2n-1} - 2u_{2n}) \quad (1.1)$$

$$m \frac{d^2 u_{2n+1}}{dt^2} = \beta (u_{2n} + u_{2n+2} - 2u_{2n+1}) \quad (1.2)$$

On cherche des solutions sous forme d'ondes progressives en  $e^{i\omega t}$  avec  $u_n = u_{n-2} e^{ika}$ . On obtient ainsi le système homogène d'équations couplées suivant :

$$\begin{cases} \beta (1 + e^{-ika}) u_{2n+1} + (M\omega^2 - 2\beta) u_{2n} = 0 \\ (2\beta - m\omega^2) u_{2n+1} - \beta (1 + e^{ika}) u_{2n} = 0 \end{cases} \quad (1.3)$$

Il existera une solution non nulle si le déterminant du système est nul, c'est-à-dire, en posant  $\Omega_o = \sqrt{\beta/M}$  et  $\omega_o = \sqrt{\beta/m}$  lorsque l'équation :

$$-\omega^4 + 2\omega^2 [\omega_o^2 + \Omega_o^2] + 2\Omega_o^2 \omega_o^2 (1 + \cos ka) - 4\Omega_o^2 \omega_o^2 = 0 \quad (1.4)$$

est vérifiée. Il existe donc deux solutions :

$$\omega = \sqrt{\omega_o^2 + \Omega_o^2 \pm \sqrt{\omega_o^4 + \Omega_o^4 + 2\Omega_o^2 \omega_o^2 \cos ka}} \quad (1.5)$$

Les solutions  $\omega(ka)$  de (1.5) sont reportées sur la figure 1.2. Elles sont séparées par une bande de pulsation interdite de largeur  $\sqrt{2\beta/m} - \sqrt{2\beta/M}$ .

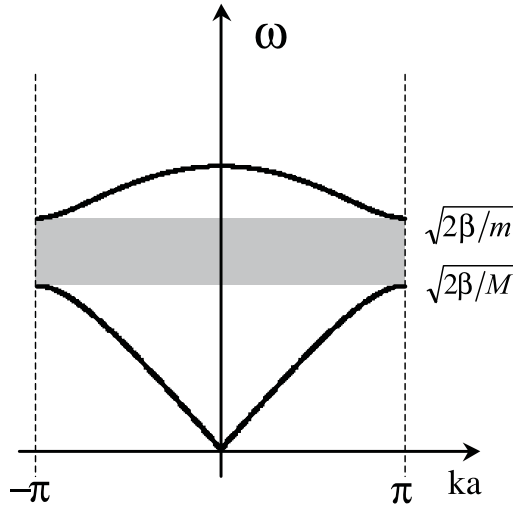


FIG. 1.2 – Courbe de dispersion volumique. La branche basse est appelée branche acoustique, la branche haute branche optique. Remarquer la bande de pulsation interdite de largeur  $\omega_o - \Omega_o = \sqrt{2\beta/m} - \sqrt{2\beta/M}$ .

La solution (1.5) avec le signe négatif passe par l'origine (0,0) et correspond donc à la branche basse de la figure 1.2. Il est important de noter que pour  $ka \ll 1$ , c'est-à-dire pour de grandes longueurs d'onde devant la distance inter-atomique, la courbe de dispersion est confondue avec celle décrivant la propagation dans des milieux élastiques continus, d'où le terme de branche acoustique. De plus, près du centre de la zone de Brillouin ( $ka \ll 1$ ), les déplacements de deux atomes identiques sont tels que  $u_n/u_{n+1} \approx 1$  signifiant que les deux atomes de la maille élémentaire vibrent donc dans le même sens. La solution de (1.5) avec le signe + correspond à la branche haute de la figure 1.2 et est appelée branche optique. Près du centre de la zone de Brillouin, les déplacements de deux atomes voisins sont maintenant dans le rapport  $u_{2n}/u_{2n+1} \approx -M/m$ . Les deux atomes de la maille élémentaire vibrent donc en opposition de phase, le centre de gravité de deux atomes successifs restant fixe. Dans les cristaux ioniques ces modes peuvent être excités par une onde électromagnétique et sont responsables du comportement optique de ces cristaux, d'où le terme de branche optique.

Enfin, notons que de façon plus générale, pour un cristal 3D contenant  $p$  atomes par maille, il y aura  $3p$  branches acoustiques et  $3p-3$  branches optiques.

### 1.2.1.2 Passage à la limite de la chaîne monoatomique

Le cas de la chaîne monoatomique peut être déduit du cas précédent en faisant  $m = M$ . De ce fait, la bande de pulsation interdite de largeur  $\omega_o - \Omega_o = \sqrt{2\beta/m} - \sqrt{2\beta/M}$  disparaît. Par ailleurs, la période de la chaîne n'étant maintenant que de  $a/2$ , la zone de Brillouin est multipliée par deux par rapport au cas précédent de la chaîne biatomique. La figure 1.3 représente la relation de dispersion dans la zone de Brillouin  $-2\pi < ka < 2\pi$ . Dans cette zone n'apparaît qu'une seule branche, la branche acoustique. Dans un schéma de zone réduite  $-\pi < ka < \pi$ , la partie de la branche acoustique extérieure à l'intervalle  $-\pi < ka < \pi$  apparaît comme repliée sur elle-même. C'est ce que nous avons représenté sur la figure 1.3 où la partie grisée de la zone de Brillouin de la chaîne biatomique est donc repliée sur la zone non grisée. La partie correspondante de la branche acoustique est alors représentée en pointillés une fois repliée sur la zone réduite. Ainsi, pour une chaîne monoatomique, il n'existe plus de bande de fréquence interdite, et il n'existe plus qu'une seule branche (figure 1.3).

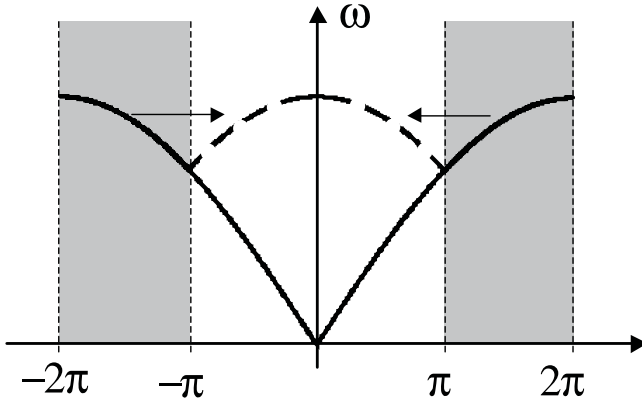


FIG. 1.3 – Courbe de dispersion dans le cas d'une chaîne monoatomique infinie. Noter l'absence de zone interdite et l'existence d'une seule branche (acoustique) dans la zone de Brillouin  $-2\pi < ka < 2\pi$ . Dans un schéma de zone réduite  $-\pi < ka < \pi$  (fond blanc sur la figure), la branche acoustique est repliée (flèches horizontales).

## 1.2.2 Cas de la chaîne diatomique semi-infinie

Considérons maintenant le cas d'une chaîne semi-infinie dont l'extrémité libre ( $i = 1$ ) est occupée par un atome de masse  $m < M$  (figure 1.4).

L'équation du mouvement de cet atome est :

$$-m \frac{d^2 u_1}{dt^2} = \beta (u_2 - u_1) \quad (1.6)$$

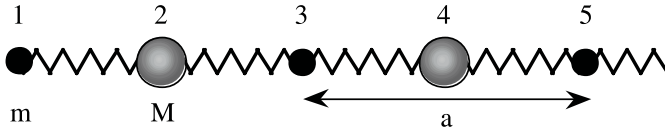


FIG. 1.4 – Chaîne biatomique semi-infinie.

Nous obtenons donc le système d'équations :

$$-m\omega^2 u_1 = \beta(u_2 - u_1) \quad \text{pour l'atome de l'extrémité } n = 1 \quad (1.7)$$

$$-M\omega^2 u_{2n} = \beta(u_{2n+1} + u_{2n-1} - 2u_{2n}) \quad (1.8)$$

$$-m\omega^2 u_{2n+1} = \beta(u_{2n} + u_{2n+2} - 2u_{2n+1}) \quad (1.9)$$

On cherche cette fois-ci, un mode de surface c'est-à-dire s'amortissant exponentiellement dans le volume<sup>1</sup>. On cherche donc une solution du type  $u_n = u_{n-2}e^{-ka}$  pour  $n > 1$ . Elle est facilement obtenue en remplaçant  $ik$  par  $-k$  dans les expressions du paragraphe précédent<sup>2</sup>. Le cosinus classique devient alors un cosinus hyperbolique et la relation de dispersion devient de façon analogue à (1.5) :

$$\omega = \sqrt{\omega_o^2 + \Omega_o^2 \pm \sqrt{\omega_o^4 + \Omega_o^4 + 2\Omega_o^2\omega_o^2\cosh ka}} \quad (1.10)$$

Le mode de surface est obtenu en résolvant les équations décrivant la vibration de l'atome de surface (1.7) et (1.8) que l'on peut écrire sous la forme suivante en posant  $V_{2n} = u_{2n}\sqrt{M}$  et  $V_{2n+1} = u_{2n+1}\sqrt{m}$  :

$$(\omega^2 - \omega_o^2) V_1 + \omega_o\Omega_o V_2 = 0 \quad (1.11)$$

$$\omega_o\Omega_o (1 + e^{-ka}) V_1 + (\omega^2 - 2\Omega_o^2) V_2 = 0 \quad (1.12)$$

Injectant (1.10) dans (1.11), et utilisant (1.12) pour exprimer  $V_2$  en fonction de  $V_1$ , on obtient après quelques manipulations algébriques élémentaires l'équation :

$$(x^2 - 1)(x\omega_o^2 + \Omega_o^2) = 0 \quad (1.13)$$

où on a posé  $x = e^{-ka}$ . On obtient donc la solution non triviale

$$e^{-ka} = -\frac{\Omega_o^2}{\omega_o^2} = -\frac{m}{M} \quad (1.14)$$

<sup>1</sup>Rappelons que ces équations admettent des solutions sous forme de combinaisons linéaires d'exponentielles.

<sup>2</sup>Ceci revient une fois de plus à chercher une solution sous la forme  $A \exp(i\vec{k}a)$  mais avec un vecteur d'onde complexe  $\vec{k} = ik$ .

que l'on peut alors reporter dans l'expression de la pulsation (1.10) pour obtenir, en écrivant  $chka = \frac{1}{2} \left( x + \frac{1}{x} \right) = \frac{1}{2} \left( \frac{\Omega_o^4 - \omega_s^4}{\omega_s^2 \Omega_o^2} \right)$ , la pulsation de surface :

$$\omega_s = \sqrt{\omega_o^2 + \Omega_o^2} = \beta \left( \frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right) \quad (1.15)$$

Il apparaît donc un mode de vibration localisé à la surface du matériau. La fréquence du mode localisé  $\omega_o < \omega_s < \Omega_o$  apparaît dans la bande interdite séparant la branche optique de la branche acoustique (voir figure 1.2). Par ailleurs, les équations (1.7), (1.8) et (1.9) permettent de montrer facilement que :

$$\frac{u_2}{u_1} = -\frac{m}{M}, \quad \frac{u_{2n+1}}{u_1} = (-1)^n \left( \frac{m}{M} \right)^n, \quad \frac{u_{2n}}{u_2} = (-1)^n \left( \frac{m}{M} \right)^{n-1}$$

Le mode de surface cherché (dont l'amplitude décroît lorsqu'on s'éloigne de la surface) ne peut donc exister que pour  $m < M$ . Ainsi, il existe toujours un mode de surface dans la bande interdite entre les deux branches acoustiques et optiques à condition que la chaîne se termine par l'atome le plus léger. Dans le cas contraire, il n'existe pas de mode de surface.

Dans le cas de la chaîne monoatomique, ne devrait donc pas exister de mode de surface excepté dans le cas d'une adsorption étrangère à la surface par un atome plus léger (lié par la même constante de ressort!). En fait, d'autres situations peuvent être rencontrées dans lesquelles un mode de surface existe pour une chaîne monoatomique semi-infinie. C'est par exemple le cas lorsque l'on considère que du fait de l'arrangement atomique différent en surface par rapport au volume, la constante de ressort liant les atomes de la chaîne n'est pas la même pour l'atome de surface que pour les atomes de volume (figure 1.5).

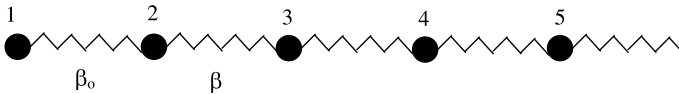


FIG. 1.5 – Chaîne monoatomique semi-infinie caractérisée à son extrémité par une constante de ressort différente.

Les équations du mouvement à résoudre sont alors :

$$\begin{cases} -\omega^2 M u_1 = \beta_o (u_2 - u_1) \\ -\omega^2 M u_2 = \beta (u_2 - u_1) + \beta_o (u_1 - u_2) \\ -\omega^2 M u_{n+1} = \beta (u_{n+2} + u_n - 2u_{n-1}) \end{cases} \quad (1.16)$$

Cherchant des modes localisés sous la forme  $u_n = u e^{-kna}$  on obtient pour les modes volumiques  $\omega^2 = 2 \frac{\beta}{M} (1 - chka)$ . Substituant comme précédemment ce résultat dans la première équation de (1.16) en exprimant  $u_2$  en fonction

de  $u_1$  à partir de la deuxième équation de (1.16), on obtient une équation équivalente à l'équation (1.13) précédente sous la forme :

$$(x - 1) (\beta^2 x^2 + 2\beta x (\beta_o - \beta) - \beta (\beta_o - \beta)) = 0 \quad (1.17)$$

Dont la solution non triviale est :

$$x = e^{ka} = -\sigma \pm \sqrt{\sigma^2 + \sigma} \quad \text{avec} \quad \sigma = \frac{\beta_o - \beta}{\beta} \quad (1.18)$$

Pour  $\beta < \beta_o$  il existe une solution compatible avec l'hypothèse de départ selon laquelle le vecteur d'onde  $k$  est réel. Cette solution  $ka = \ln(\sigma + \sqrt{\sigma^2 + \sigma})$  ne peut exister que lorsque l'argument du logarithme est supérieur à l'unité c'est-à-dire compte tenu de l'expression de  $\sigma$  (1.18) pour  $\beta_o > \frac{4}{3}\beta$ . Pour  $\beta_o < \beta$ , il n'existe pas de solution avec  $k$  réel.

En conclusion, une chaîne semi-infinie monoatomique peut également présenter un mode de vibration localisé à la surface pourvu que la constante de force entre l'atome de surface et son proche voisin soit plus importante que la constante de force entre voisins volumiques.

### 1.3 Cas des cristaux tridimensionnels

Dans le cas d'un cristal tridimensionnel, les vibrations atomiques doivent obéir au théorème de Bloch  $u_i = u_o e^{-\vec{k} \cdot \vec{R}_i}$ . Les équations du mouvement peuvent alors s'écrire sous une forme matricielle, dont les solutions non triviales doivent obéir à l'équation :

$$\left[ D(\vec{k}) - \omega^2 I \right] = 0 \quad (1.19)$$

où  $D(\vec{k})$  est appelée matrice dynamique et  $I$  est la matrice unité. Les solutions  $\omega(\vec{k})$  donnent les relations de dispersion selon la direction dans la zone de Brillouin. Le problème essentiel réside dans le calcul des constantes de force entre atomes. Celles-ci peuvent être considérées comme des paramètres ajustables permettant d'approcher les courbes théoriques aux courbes expérimentales. Elles peuvent également être calculées à partir de potentiels empiriques ou issues des premiers principes.

Considérons le cas des modes de vibration de surface. Dans le cas le plus simple, on peut considérer que les constantes de force entre atomes de surface et de volume sont identiques, et que les distances d'équilibre entre atomes ne sont pas modifiées en surface. Dans ce cas, comme dans le cas de la chaîne linéaire, « il suffit » de résoudre les équations du mouvement auxquelles on ajoute les équations de mouvement des atomes de surface avec à la surface  $\vec{u}_i = \vec{u}_o e^{-\vec{k}_{//} \cdot \vec{R}_{i,//}}$  où  $\vec{k}_{//}$  et  $\vec{R}_{i,//}$  sont les vecteurs d'onde et vecteur réciproque dans la surface. Les résultats du calcul sont qualitativement les mêmes que

ceux obtenus dans le cas de la chaîne linéaire. Du fait de la surface peuvent apparaître des états de vibration localisés en surface (c'est-à-dire s'amortissant exponentiellement dans le volume). Dans certains cas, ces états existent aussi en volume. On dit alors qu'il existe un état résonnant de surface. Ces modes sont couplés aux modes de volume et perdent donc partiellement leur localisation en surface. Les courbes de dispersion des phonons de surface doivent être représentées dans la zone de Brillouin de surface du cristal superposée à la projection, sur la surface considérée, des modes de vibration de volume. Cette projection produit un continuum (voir figure 1.6).

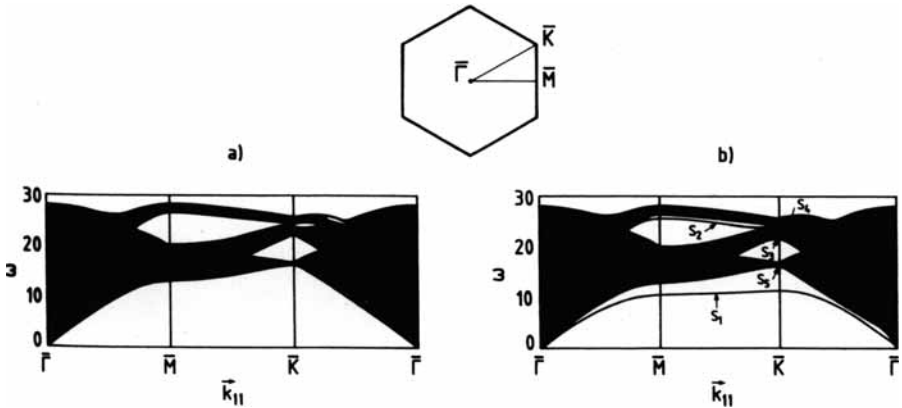


FIG. 1.6 – Spectres de vibration calculés par [3] pour un cristal monoatomique. Les points caractéristiques de la zone de Brillouin où sont calculées les fréquences de vibration sont reportés sur la figure du haut. En bas à gauche, est représenté le spectre calculé avec des conditions aux limites périodiques (il n'y a donc pas de surface), en bas à droite le spectre calculé en tenant compte de la surface. Les courbes notées S correspondent aux états de surface.

Sur la figure 1.6 sont portés les spectres de dispersion de phonons (fréquences de vibrations permises en fonction de la localisation dans la zone de Brillouin) calculés pour un cristal monoatomique cfc par [3] avec un potentiel de Lennard-Jones. La courbe de dispersion reportée en bas à gauche a été calculée en appliquant des conditions aux limites périodiques c'est-à-dire sans considérer la surface. La courbe de dispersion en bas à droite a été calculée avec des conditions aux limites réalistes (c'est-à-dire en présence d'une surface, ici de type (111)). Dans les deux cas, les bandes sont projetées sur la zone de Brillouin de surface. Les zones sombres correspondent ainsi à la projection dans une surface de type (111) des modes de volume. On voit donc apparaître en sombre la projection des états de volume dans la zone de Brillouin de surface à laquelle se superposent des vrais états de surface notés S apparaissant dans la bande interdite.



De façon plus générale, il faut donc noter que dans le cas 3D, les modes de surface ne sont plus des modes localisés discrets (comme dans le cas 1D) mais des bandes de surface. Ces états de surface apparaissent sans avoir besoin de changer la nature des atomes ou les constantes de force des atomes de surface.

Il est également intéressant de calculer la densité spectrale de modes, correspondant au nombre de modes  $n(\nu)$  ayant une fréquence comprise entre  $\nu$  et  $\nu + d\nu$ . Dans la figure 1.7 sont reportées de telles densités calculées pour le cuivre et l'argent [4] pour le matériau volumique (sans surface) et pour la surface (ici (111)) en fonction de la fréquence de vibration normale à la surface. Il est aisé d'observer que le spectre de surface présente un pic aigu à basse fréquence correspondant aux modes de surface S. Notons que la densité spectrale de modes en fonction de la fréquence de vibration latérale dans le plan de surface (non montrée ici) est très proche de celle observée en volume.

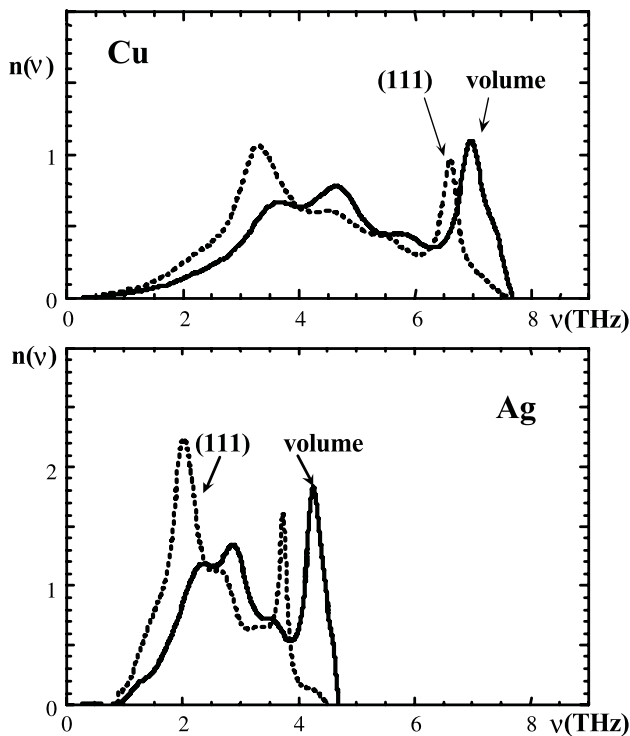


FIG. 1.7 – Densités spectrales de modes de vibration (vibrations normales à la surface) calculées pour le Cu(111) et l'Ag(111) (pour plus de détails, voir [4]).

## 1.4 Propriétés thermiques de surface

Au-delà de leur simple mise en évidence et description, les états de vibration de surface contribuent aux propriétés thermiques de surface. Il est en effet possible à partir de considérations de thermodynamique statistique, de définir des propriétés thermiques spécifiques de surface telles que la capacité calorifique de surface ou la température de Debye de surface. Celles-ci sont bien évidemment dépendantes de l'état de surface et plus particulièrement de l'état de relaxation de la surface, de la reconstruction de surface ou de la nature de l'espèce éventuellement adsorbée à la surface du cristal. Ces notions sont abordées ici sous forme d'exercices (voir exercice I).

# Chapitre 2

## Structure électronique d'une surface

L'ÉTUDE DE LA STRUCTURE ÉLECTRONIQUE d'une surface est indispensable pour comprendre tous les phénomènes physico-chimiques de surface tels que la catalyse, l'organisation atomique, les problèmes d'adhésion, la croissance cristalline, etc., phénomènes résultant de l'interaction entre nuages électroniques des éléments en surface.

Les questions qui viennent naturellement à l'esprit sont les suivantes : comment se comporte la densité électronique en surface et est-elle différente du volume ? Les états d'énergie sont-ils différents en surface et en volume ? Les électrons peuvent-ils s'échapper d'un cristal par sa surface ? Nous allons par la suite donner des réponses à ces trois questions. Notons tout d'abord que seule la physique quantique permet de décrire la mécanique des particules. D'autre part, du fait du grand nombre de particules, l'équation de Schrödinger décrivant le système contient un grand nombre de variables indépendantes (de l'ordre du nombre d'Avogadro). Enfin l'existence d'interactions entre particules introduit des termes non linéaires dans l'équation de Schrödinger. Les phénomènes étudiés deviennent donc très vite difficiles à traiter mathématiquement (problème à  $n$  corps). Il sera donc nécessaire de procéder à des approximations. Naturellement, comme en physique du solide massif, plusieurs approches sont possibles. La première approche la plus simple, valable dans le cas des métaux, consiste à considérer les électrons de conduction comme libres : c'est le modèle de Sommerfeld [5]. Nous allons l'appliquer ici en considérant des électrons piégés dans une boîte, mais cette fois-ci délimitée par une surface. Cette approche simpliste permet de tirer des résultats généraux et importants concernant les propriétés électroniques d'une surface. Dans un second temps, nous considérerons dans la mesure du possible l'interaction des électrons avec le réseau. Nous tirerons de ces approches, simplificatrices mais qui ont le mérite de donner des résultats analytiques, les phénomènes électroniques engendrés par la présence de la surface comme les oscillations

de concentrations de porteurs près de la surface, l'excès d'énergie, et donc l'énergie superficielle qui en résulte, la création de niveaux d'énergie localisés à la surface, et la structure de bande en résultant.

## 2.1 Densité électronique près d'une surface et travail de sortie

### 2.1.1 Modèle des électrons libres

#### 2.1.1.1 Calcul de l'énergie de surface

Dans cette approche, la plus simple, nous nous proposons dans un premier temps de calculer l'excès d'énergie créé lorsque nous coupons le cristal en deux pour obtenir deux surfaces. Ensuite, nous calculerons la densité électronique près de la surface, et arriverons ainsi naturellement à la notion de travail de sortie.

Pour cela, nous utiliserons un modèle simple dans lequel les électrons sont considérés comme libres et les ions du réseau remplacés par un potentiel uniforme (modèle du Jellium). Nous calculerons ainsi les fonctions d'onde électroniques du solide solutions de l'équation de Schrödinger. Les conditions aux limites permettant de construire les fonctions d'onde diffèrent selon que le solide est « délimité par des surfaces ou non ». Ainsi :

\* Les fonctions d'onde d'un solide sans surface (qui reboucle sur lui-même) sont obtenues en prenant des conditions aux limites périodiques (dites de Born-von Karman) sur une boîte de volume  $V = 2L_x 2L_y 2L_z$ . Les fonctions d'onde ainsi obtenues sont des ondes planes de vecteur d'onde  $k$  :

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \exp i\vec{k}\vec{r} \quad \text{où} \quad k_i = \frac{n_i\pi}{L_i} \quad (2.1)$$

Les états occupés sont représentés dans l'espace des  $k$  par des points situés à l'intérieur d'une sphère de rayon  $k_F$  tel que  $E_F = \hbar^2 k_F^2 / 2m$  solution découlant de l'équation de Schrödinger sans potentiel,  $E_F$  définissant le niveau de Fermi (le lecteur non familiarisé avec ces concepts pourra se référer aux ouvrages classiques [6, 7] ou à un ouvrage plus récent [8]).

\* Pour une boîte délimitée par des surfaces selon  $x$ ,  $y$  et  $z$ , les conditions périodiques doivent être remplacées par des conditions d'annulation de la fonction d'onde en bordure de boîte, comme dans le cas de la corde vibrante fixe à ces deux extrémités. L'analogie est effectivement pertinente puisqu'une onde électronique se réfléchissant plusieurs fois sur les parois de la boîte ne pourra exister réellement que si les interférences entre ondes incidentes et réfléchies sont constructives, ce qui conduit à la fonction d'onde :

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sqrt{\frac{8}{V}} \sin k_x x \sin k_y y \sin k_z z \quad \text{avec} \quad k_i = \frac{n_i\pi}{L_i} \quad (2.2)$$

où les  $n_i$  sont des entiers positifs différents de zéro en même temps. En effet, un état décrit par  $(n_x, n_y, n_z)$  ou  $(-n_x, n_y, n_z)$  correspond à la même onde à un facteur de phase  $\exp i\pi$  près, et les états  $n_i = 0$  ( $i = x$  ou  $y$  ou  $z$ ) ne sont pas physiques car la fonction d'onde est alors nulle.

\* Enfin, pour une boîte délimitée par deux surfaces (en  $z = 0$  et  $z = L_z$ , le matériau est infini dans le plan  $x, y$  mais de dimension finie dans la direction  $z$  perpendiculaire à la surface. Les conditions aux limites sont les conditions périodiques de Born-von Karman dans les directions  $x$  et  $y$  complétées par une condition d'annulation de la fonction d'onde dans les plans de surface  $z = -L_z/2$  et  $z = L_z/2$ . La fonction d'onde peut donc s'écrire sous la forme :

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sqrt{\frac{2}{V}} \exp i\vec{k}_{//}\vec{r}_{//} \sin k_z z$$

$$\text{avec } k_{//}^i = \frac{n_i \pi}{L_i} \quad (i = x, y) \quad \text{et} \quad k_z = \frac{n_z \pi}{L_z} \quad (2.3)$$

où les  $n_i$  sont toujours des entiers et où cette fois seul  $n_z$  doit être différent de zéro. Les états occupés sont maintenant à l'intérieur de la demi-sphère de rayon  $k_F$  située du côté des  $k_z$  positifs.

Nous nous proposons maintenant de calculer l'énergie qu'il faut apporter pour couper le solide sans surface et créer ainsi des surfaces. Pour pouvoir utiliser les solutions précédentes, nous devons partir d'un solide sans surface, et le couper judicieusement pour obtenir au final une boîte de taille  $L_z$ . Si nous coupons à un seul endroit, nous obtenons une boîte de taille  $2L_z$  ce qui ne nous convient pas. Pour obtenir la taille voulue, il nous faut donc couper le solide en deux endroits, que nous choisissons en  $z = 0$  et  $z = L_z$ . Nous obtenons alors deux boîtes de taille  $L_z$ . Dans ce cas, chaque boîte contient  $N/2$  électrons. L'énergie de Fermi est alors la même pour le solide sans surface et pour les boîtes ainsi obtenues.

L'excès d'énergie obtenu par cette opération peut se calculer simplement en considérant que les électrons dans le plan  $k_z = 0$  du solide sans surface n'existent plus lorsqu'on coupe le solide. En créant les surfaces, il faudra donc prendre les électrons dans ce plan  $k_z = 0$  et les amener là où il y a de la place, c'est-à-dire juste au-dessus du niveau de Fermi. C'est cet excédent d'énergie qui définit l'énergie de surface. Il faut donc pour calculer l'énergie de surface, calculer le nombre d'électrons impliqués  $N$ , et l'énergie initiale globale, sachant que l'énergie finale est  $E_F + dE_F \approx E_F$ . Un dénombrement du nombre d'états possibles permet de calculer  $N$  :

$$N = 2 \frac{\text{aire du disque } k_z = 0}{\text{aire d'un état}} = 2 \frac{\pi k_F^2}{\frac{\pi}{L_x} \frac{\pi}{L_y}} = \frac{k_F^2}{2\pi} A$$

où nous avons introduit un facteur 2 décrivant les deux états de spin de l'électron ainsi que la grandeur  $A = 4L_x L_y$ . L'énergie initiale totale  $E_i^{tot}$

s'écrit ainsi :

$$E_i^{tot} = 2 \iint \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \frac{2\pi k dk}{\frac{\pi}{L_x} \frac{\pi}{L_y}} = \frac{\hbar^2 k_F^4}{8\pi m} A = \frac{E_F k_F^2}{4\pi} A$$

L'énergie finale totale  $E_f^{tot}$  est simplement obtenue comme :

$$E_f^{tot} = N E_F = \frac{E_F k_F^2}{2\pi} A \quad (2.4)$$

Comme le processus décrit conduit à la création de quatre surfaces (deux en  $z = -L_z/2$  et deux en  $z = +L_z/2$ ), l'excès d'énergie par unité de surface sera :

$$\Delta E = \frac{E_f^{tot} - E_i^{tot}}{4A} = \gamma = \frac{1}{4A} \frac{E_F k_F^2}{4\pi} A = \frac{E_F k_F^2}{16\pi}$$

avec

$$E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} \quad \text{et} \quad k_F = \left( 3\pi^2 \frac{N_e}{V} \right)^{1/3} \quad (2.5)$$

Dans le cadre du modèle de Sommerfeld où il y a un électron libéré par atome, on peut confondre densité électronique et densité atomique. La simple connaissance de la densité électronique  $n_e = N_e/V$  permet alors de calculer  $\Delta E$ . Dans le tableau 2.1 sont reportées les valeurs ainsi calculées de  $\Delta E$ , comparées aux valeurs expérimentales de  $\gamma$  pour quelques métaux.

TAB. 2.1 – Comparaison pour divers métaux des valeurs calculées (à température nulle) et expérimentales (d'après tableau 1.3 de la première partie) de l'énergie de surface.

métal	$\Delta E$ (J/m <sup>2</sup> )	$\gamma$ (J/m <sup>2</sup> )
Cu	4	1,36
Ag	2,5	0,9
Au	2,5	1,14
Zn	2,7	0,782
In	1,4	0,556

On remarque que même si l'ordre de grandeur est correct, l'écart avec l'expérience est grand. On pourrait invoquer le fait que les énergies de surface ont été calculées à température nulle puis comparées à des mesures à température non nulle. Nous avons en effet vu dans la première partie (chapitre 1) que l'énergie de surface diminuait linéairement avec la température. Cependant même après correction thermique, l'écart entre les valeurs calculées et les valeurs mesurées reste grand. Il y a à cela plusieurs raisons fondamentales : (i) la surface ne constitue pas une barrière de potentiel de hauteur infinie comme nous l'avons supposé pour déterminer les fonctions d'onde, (ii) les corrélations entre électrons ne sont pas prises en compte, (iii) l'interaction avec le réseau n'est pas prise en compte.

### 2.1.1.2 Densité électronique près de la surface

Calculons maintenant la densité électronique  $n$  près de la surface, sachant que la probabilité de présence d'un électron est donnée par le module carré de sa fonction d'onde :

$$\begin{aligned} n &= 2 \sum_{n_x, n_y, n_z}^{k_F} \psi_{\vec{k}}^* \psi_{\vec{k}} = 2 \iiint_{1/2 \text{ sphère}} \frac{2}{V} \sin^2 k_z z \frac{dk_x dk_y dk_z}{\frac{\pi}{L_x} \frac{\pi}{L_y} \frac{\pi}{L_z}} \\ &= \frac{4}{V} \frac{V}{4\pi^3} \iint (\sin^2 k_z z) 2\pi k_{//} dk_{//} dk_z \end{aligned}$$

où le facteur 2 provient une fois de plus du spin de l'électron. Pour calculer  $n$ , on intègre tout d'abord sur  $k_{//}$  ( $dk_x dk_y = 2\pi k_{//} dk_{//}$ ) à  $k_z$  fixé. Comme le montre le schéma de la figure 2.1, on intègre sur la calotte de hauteur  $k_z$ .

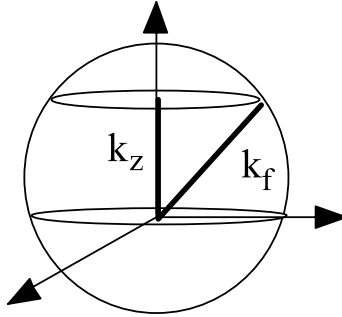


FIG. 2.1 – L'intégration s'effectue tout d'abord à  $k_z$  constant, donc selon  $k_x, k_y$  sur un disque de rayon  $\sqrt{k_F^2 - k_z^2}$ .

L'aire de la surface est  $\pi k_{//}^2 = \pi (k_F^2 - k_z^2)$ , on est donc amené à calculer l'intégrale :

$$n = \frac{1}{\pi^2} \int (\sin^2 k_z z) dk_z \int_0^{\sqrt{k_F^2 - k_z^2}} 2k_{//} dk_{//} = \frac{1}{\pi^2} \int_{\frac{\pi}{L_z}}^{k_F} (k_F^2 - k_z^2) \sin^2(k_z z) dk_z$$

L'intégrale ne démarre pas à zéro puisqu'il n'y a pas d'état à  $k_z$  nul. Cependant, on peut effectuer le calcul de l'intégrale de 0 à  $k_F$ , puisque  $\pi/L_z \ll k_F$ . On trouve ainsi :

$$n(z) = \frac{k_F^3}{3\pi^2} \left( 1 - 3 \frac{(\sin x - x \cos x)}{x^3} \right) \quad \text{avec } x = 2k_F z \quad (2.6)$$

On remarque que pour  $z$  grand (loin de la surface), on trouve  $n_\infty = k_F^3/3\pi^2$ , qui est bien la concentration électronique en volume donnée dans tous les

ouvrages classiques de propriétés électroniques des solides. L'allure de la fonction  $n(z)$  est donnée sur la figure 2.2.

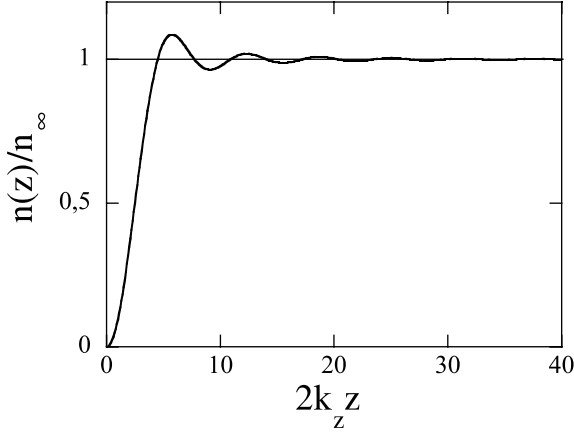


FIG. 2.2 – Densité d'électrons calculée à l'aide de (2.6).

La densité d'électrons est donc une fonction oscillante en surface tendant vers  $n_\infty$  dans le volume (voir figure 2.2). L'épaisseur de la zone perturbée peut facilement être estimée. Il suffit pour cela de chercher le premier point d'intersection entre  $n(z)$  et  $n_\infty$  que nous appelons  $x_1$  (et  $z_1$  correspondant). Il faut donc résoudre l'équation  $x_1 = \text{tg}(x_1)$ , dont la solution (obtenue graphiquement ou numériquement) est  $x_1 \cong 4,5$ . Comme la densité d'électrons libres est typiquement d'un électron par atome, et que la densité des métaux est de  $10^{28-29}$  at/m<sup>3</sup>, alors  $k_F$  est typiquement de l'ordre de  $10 \text{ nm}^{-1}$ , ce qui correspond à  $z_1 \approx 0,2$  à  $0,3 \text{ nm}$ , c'est-à-dire un à deux plans atomiques. La zone où la densité électronique est perturbée par la surface est donc très peu étendue au-delà de celle-ci. Nous remarquons de plus l'absence d'électrons à la surface (et qui plus est au-dessus de la surface). Il ne faut pas s'en étonner puisque dans le modèle utilisé, la barrière de potentiel était infinie en surface ! Dans la réalité, la barrière liée à la présence de la surface n'est pas infinie et la probabilité de présence d'électrons à la surface ne peut pas être nulle. Considérons donc l'effet d'amplitude limitée de cette barrière en prenant un modèle de puits de potentiel (voir figure 2.3) dans lequel le potentiel est nul dans le matériau (boîte) mais où les électrons sont piégés par le potentiel  $W_0$ . On a évidemment  $E < W_0$  sinon l'électron sortirait spontanément du solide.

Les équations de Schrödinger dans les deux régions I (hors de la boîte) et II (dans la boîte) s'écrivent et admettent, compte tenu des conditions aux



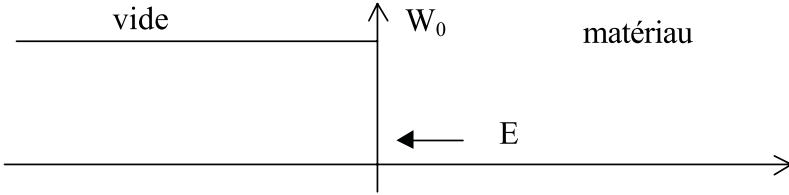


FIG. 2.3 – Modèle de puits de potentiel de hauteur finie.

limites, les solutions suivantes :

$$\begin{aligned} \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + W_0\right)\psi_I &= E\psi_I & -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi_{II} &= E\psi_{II} \\ \psi_I &= B \exp i\vec{k}_{//}\vec{r}_{//} \exp kz & \psi_{II} &= C \exp i\vec{k}_{//}\vec{r}_{//} \sin(qz + \phi) \\ \text{avec } k^2 &= k_{//}^2 + \frac{2m}{\hbar^2}(W_0 - E) & q^2 &= -k_{//}^2 + \frac{2m}{\hbar^2}E \end{aligned}$$

En posant  $k_0^2 = 2mW_0/\hbar^2$ , on peut écrire la relation  $k^2 = k_0^2 - q^2$  (ce qui simplifiera le problème par la suite). La continuité de la fonction d'onde et de sa dérivée selon  $z$  permet de calculer les constantes du problème, à savoir :

$$\begin{cases} B = C \sin \phi \\ Bk = Cq \cos \phi \end{cases} \Rightarrow \text{tg} \phi = \frac{q}{k}$$

$$\text{d'où } 1 + \cot g^2 \phi = \frac{1}{\sin^2 \phi} = 1 + \frac{k^2}{q^2} = \frac{k_0^2}{q^2} \quad \text{donc } \sin \phi = \frac{q}{k_0}$$

Or les électrons ne sortent pas du matériau donc  $q (< q_F) \ll k_0$  donc  $\sin \phi \approx \phi \approx q/k_0$ . De plus, la normalisation des fonctions d'onde permet d'obtenir une deuxième équation reliant  $B$  et  $C$ , ce qui permet d'obtenir  $C = \sqrt{2/V}^1$ . La densité électronique dans le matériau s'écrit donc :

$$n(z) = \frac{1}{\pi^3} \int_{\frac{\pi}{L_z}}^{q_F} (k_F^2 - q^2) \sin^2 q \left(z + \frac{1}{k_0}\right) dq \quad (2.7)$$

<sup>1</sup>Détermination de  $B$  et  $C$  :  $\int_{\text{espace}} \psi \psi^* dV = 1$

$$\text{d'où } \left[ B^2 \int_{-L_z}^0 \exp(2k_z z) dz + C^2 \int_0^{L_z} \sin^2(qz + \phi) dz \right] = \frac{1}{4L_x L_y}$$

$$\text{donc } \frac{B^2}{2k} (1 - \exp(-2kL_z)) + C^2 \left[ \frac{L_z}{2} - \frac{1}{4q} (\sin 2(qL_z + \phi) - \sin 2\phi) \right] = \frac{1}{4L_x L_y}$$

Le terme exponentiel tend vers 0 pour  $L_z$  grand. Le second terme se calcule en déterminant les valeurs de  $q$  possibles répondant aux critères de Born von Karman dans le matériau, à savoir

$$\psi_{II}(z) = \psi_{II}(z + L_z) \quad \text{d'où } \sin(qL_z + \phi) = \sin \phi$$

$$\text{soit } q = \frac{(2n + 1)\pi}{L_z} - \frac{2\phi}{L_z} \quad \text{d'où } \sin 2(qL_z + \phi) = -\sin 2\phi$$

Le calcul est donc identique au précédent (voir (2.6)) en remplaçant  $z$  par  $u = z + 1/k_0$ . On augmente ainsi artificiellement la valeur de  $z$ , ce qui permet de négliger le terme en sinus. De plus, comme  $k_0 \gg k_F \approx 10 \text{ nm}^{-1}$ , alors  $z + 1/k_0 \sim z$  d'où :

$$n(z) \cong n_\infty \left( 1 - 3 \frac{\cos 2k_F u}{(2k_F u)^2} \right) \cong n_\infty \left( 1 - 3 \frac{\cos(2k_F z + 2\phi(k_F))}{(2k_F z)^2} \right) \quad (2.8)$$

La courbe est alors identique à celle obtenue dans le cas de la barrière infinie, si ce n'est qu'elle est décalée vers le vide (voir figure 2.4).

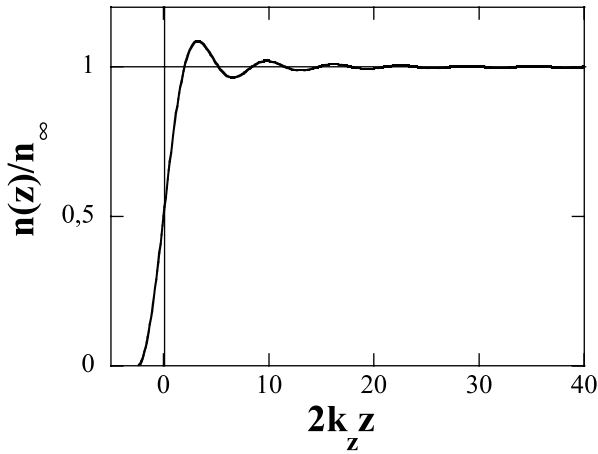


FIG. 2.4 – Densité électronique de charges calculée par (2.8).

On observe ainsi un excès de charges électroniques hors de la surface et donc un excès de charges positives près de la surface dans le matériau. Il y a donc création d'un dipôle de surface et donc d'une énergie d'interaction électron-dipôle qu'il faudra vaincre pour faire sortir un électron du matériau. Il faudra ainsi fournir un travail supplémentaire pour faire sortir un électron du solide. Ce travail sera appelé travail de sortie.

Résumons la démarche : on a supposé une forme de potentiel, puis on a calculé la densité électronique. Mais c'est la densité de porteurs dans le matériau qui est en fait responsable de cette forme de potentiel. Donc, après avoir calculé la densité spatiale de charge positive et négative, nous pouvons

---

L'équation précédente devient donc :  $\frac{B^2}{2k} + \frac{C^2 L_z}{2} = \frac{1}{4L_x L_y}$  et comme  $B = C \sin \phi = C \frac{q}{k_0}$   
alors  $C^2 \left( \frac{q}{2k k_0} + \frac{L_z}{2} \right) = \frac{1}{4L_x L_y}$  ce qui donne  $C \cong \sqrt{\frac{2}{V}}$  car  $q \ll k_0$  au 2<sup>e</sup> ordre.

recalculer le potentiel, en utilisant l'équation de Poisson :

$$\Delta V = \frac{\rho}{\varepsilon} \quad \text{ce qui donne} \quad \begin{cases} \Delta V = \frac{-en^-(z)}{\varepsilon_0} & \text{dans le vide} \\ \Delta V = \frac{e[n^+(z) - n^-(z)]}{\varepsilon} & \text{dans le matériau} \end{cases}$$

De cette façon, on recalcule le potentiel, puis de nouveau la densité électronique, etc. pour aboutir à une solution qui converge. On obtient alors une forme de potentiel un peu moins abrupte que la « marche » supposée au départ. On observe de plus un fait pour le moins troublant : l'énergie de surface devient négative pour des densités d'électrons libres faibles (voir figure 2.5 du paragraphe suivant). Ce résultat n'est pas physique puisqu'il veut dire que la création d'une surface abaisse l'énergie et donc qu'il n'y a plus cohésion. On voit là les limites du modèle des électrons libres (ou du Jellium). Une autre approche est donc nécessaire afin d'éviter ces écueils.

### 2.1.2 Approche de Lang et Kohn

La démarche de Lang et Kohn [9] consiste à prendre en compte les interactions des électrons avec le réseau mais également les interactions entre électrons. Commençons par écrire l'hamiltonien total du système :

$$H = \sum_{i \text{ électrons}}^N \frac{p_i^2}{2m} - \sum_R \sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{R}|} + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (2.9)$$

résultant de la somme des énergies cinétiques, de l'attraction coulombienne avec les ions du réseau, et de la répulsion coulombienne entre électrons du cristal. C'est la présence de ce dernier terme qui rend la résolution de l'équation de Schrödinger impossible en l'état (problème à  $n$  corps donnant lieu à un système d'équations couplées). Pour contourner le problème, on utilise l'approximation à un électron : au lieu de considérer l'hamiltonien total du système, et donc de calculer les fonctions d'onde totales du système, on se propose de considérer un seul électron interagissant avec le reste du matériau. Dans beaucoup de cas de physique du solide, cette approximation permet de très bien rendre compte des propriétés physico-chimiques rencontrées. Dans le cas des métaux, la densité d'électrons de conduction est très grande ( $10^{28}$  à  $10^{29}$   $e^-/m^3$ ), et le terme de répulsion coulombienne ne doit pas être négligé. Il faudra donc rajouter un terme rendant compte de cette répulsion dans l'approche à un électron.

Lang et Kohn [9] considèrent donc que l'électron interagit avec une densité électronique  $n(r)$  appropriée représentant les électrons du système. Cette méthode est dite méthode de la fonctionnelle de la densité. L'énergie

fondamentale du problème à  $n$  corps s'écrit alors comme :

$$E[n(\vec{r})] = T[n(\vec{r})] - \sum_{\vec{R}} Ze \int d\vec{r} \frac{n(\vec{r})}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R} - \vec{r}|} + \frac{1}{2} \iint d\vec{r} d\vec{r}' \frac{n(\vec{r}) n(\vec{r}')}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r} - \vec{r}'|} + E_{ech}[n(\vec{r})] \quad (2.10)$$

les différents termes représentant respectivement l'énergie cinétique totale du système d'électrons *sans interaction*, l'interaction électrons-ions, l'énergie potentielle électrostatique moyenne, et le terme d'échange (pour tenir compte à la fois de l'échange – principe d'exclusion de Pauli – et de la corrélation) dans la densité locale  $n(r)$ . Le grand avantage de cette technique est que la densité de charge qui minimise l'énergie précédente vérifie le système d'équations :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \psi_i(\vec{r}) + V_{\text{eff}} \psi_i(\vec{r}) = E_i \psi_i(\vec{r})$$

avec  $V_{\text{eff}} = -Ze^2 \sum_R \frac{1}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r} - \vec{R}|} + \int dr' \frac{n(\vec{r}')}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r} - \vec{r}'|} + V_{\text{ech}}(\vec{r})$

et  $n(\vec{r}) = \sum |\psi_i(\vec{r})|^2$  (2.11)

Dans le cas de la création d'une surface, Lang et Kohn proposent d'utiliser cette méthode et de comparer l'énergie totale des systèmes constitués du cristal infini et du cristal semi-infini. Le calcul est effectué de façon *self-consistante* et l'énergie obtenue après création de la surface est comparée avec l'énergie du cristal infini (pour aller plus loin, voir l'article de Lang et Kohn [9]). La figure 2.5 montre les résultats obtenus comparés aux résultats expérimentaux<sup>2</sup>. Ainsi, alors que l'approche de l'électron libre ne rend pas compte de l'expérience pour les matériaux de faible densité, l'accord entre la théorie de la densité fonctionnelle et l'expérience est très bon.

De la même manière, il est possible de calculer le potentiel près de la surface, dans l'approche de Lang et Kohn. En prenant comme origine le potentiel dans le matériau, on obtient la courbe de la figure 2.6.

Le travail de sortie  $W_s$  peut ainsi être calculé en remarquant qu'il faut amener l'électron d'énergie  $E_F$  au niveau du vide  $V(\infty)$ , à savoir  $W_s = V(\infty) - E_F$ <sup>3</sup>. L'accord entre l'expérience et la théorie est bon compte tenu des incertitudes sur les données expérimentales (tableau 2.2). Notons que les valeurs de travaux de sortie mesurées sur diverses faces cristallines d'un même cristal montrent que les faces les plus denses sont celles qui ont la valeur la

<sup>2</sup>Les théoriciens ont l'habitude de travailler avec  $r_s$ , le rayon de la cellule de Wigner-Seitz défini comme  $4\pi(r_s a_0)^3/3 = 1/n$  où  $n$  est la densité volumique et  $a_0 = 0,0529$  nm le rayon de Bohr.

<sup>3</sup>Rappelons que dans la théorie du Jellium, l'approximation (à l'ordre zéro) de la forme du potentiel est une marche abrupte.

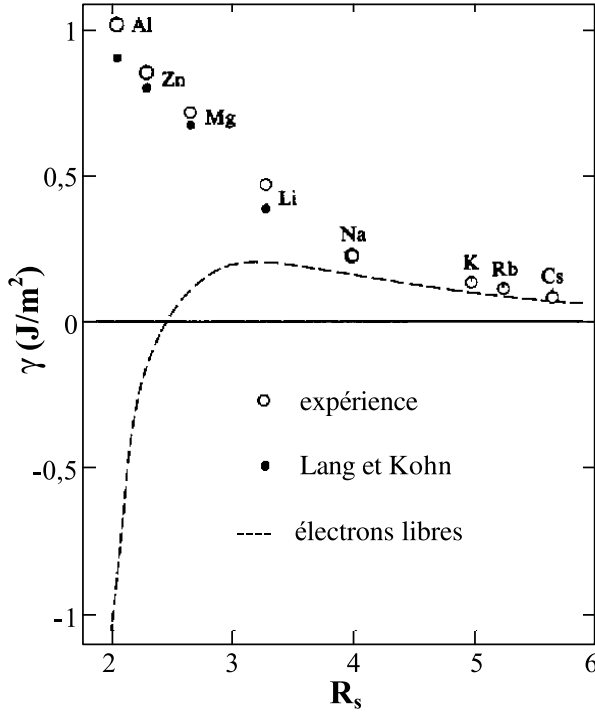


FIG. 2.5 – Comparaison des énergies de surface expérimentales (mesurées sur le liquide et extrapolées à température nulle) et calculées par le modèle du Jellium ou le modèle de Lang et Kohn (d'après [9]).

TAB. 2.2 – Comparaison des travaux de sortie calculés pour différentes faces cristallines et mesurés sur des polycristaux (d'après [9]).

métal	$r_s$	$W$ (eV) (e- libres)	$W$ (eV) (110)	Lang et Kohn (100)	$W$ (eV) (111)	$W$ (eV) exp.
Li (cc)	3,28	3,37	3,55	3,30	3,25	2,3 ; 3,1
Na (cc)	3,99	3,06	3,10	2,75	2,65	2,7
K (cc)	4,96	2,74	2,75	2,40	2,35	2,4
Rb (cc)	5,23	2,63	2,20	2,10	2,05	2,2
Cs (cc)	5,63	2,49	2,25	1,90	1,80	2,14
Cu (cfc)	2,67	3,65	3,55	3,80	3,90	4,65
Ag (cfc)	3,01	3,49	3,50	3,65	3,80	5,22
Au (cfc)	3,02	3,49	3,35	3,55	3,70	4,0

plus élevée du travail de sortie. C'est ce que montrent également les valeurs calculées par Lang et Kohn lorsqu'on prend en compte que les faces denses sont (110) pour la structure cc et (111) pour la structure cfc.

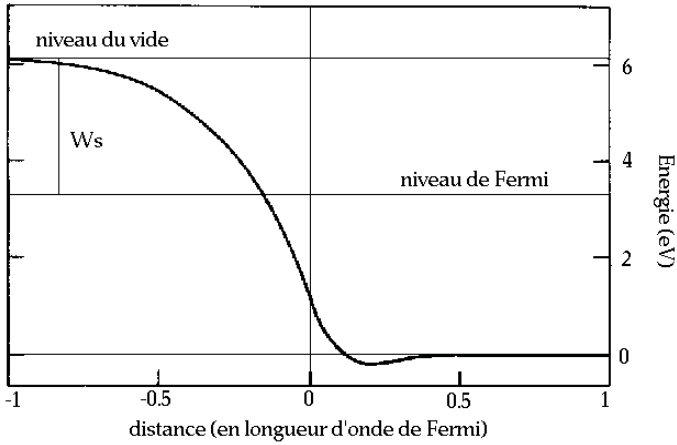


FIG. 2.6 – Potentiel près de la surface (d’après [9]).

## 2.2 États électroniques de surface

Nous nous proposons ici de montrer que, comme pour les phonons, la présence d’une surface provoque l’apparition de nouveaux états d’énergie par rapport au schéma de bande du volume, ces états étant localisés en surface. Pour démontrer ce résultat, nous allons simplifier le problème en travaillant à une dimension, la généralisation à trois dimensions étant fastidieuse et inutile dans un premier temps. Nous présentons deux méthodes différentes qui sont du point de vue physique, complémentaires et intéressantes à des niveaux différents. La première méthode, dite de Lang et Kohn, consiste à résoudre l’équation de Schrödinger de façon analytique (voir par exemple [6–8]), afin de montrer que certaines fonctions d’onde, qui ne sont pas solutions dans le cristal infini, le deviennent en présence de la surface. La deuxième méthode, plus élégante mathématiquement, consiste à calculer l’énergie totale des électrons soumis au potentiel du réseau avec la présence d’une surface en utilisant la notation matricielle pour l’hamiltonien : c’est la méthode des liaisons fortes.

### 2.2.1 Méthode des électrons presque libres

Dans le modèle des électrons presque libres, le potentiel périodique créé par les ions du cristal est supposé faible, et les états électroniques sont décrits à partir d’ondes planes. De plus, compte tenu du fait que l’on ne s’intéresse ici qu’à des propriétés de surface, on ne prendra pas en compte la dépendance de la fonction d’onde dans le plan  $(x, y)$  de surface (invariance dans le plan

de surface). En d'autres termes, la fonction d'onde totale s'écrit  $\varphi(x, y, z) = \phi(x, y)\psi(z)$  et on ne s'occupe que de  $\psi(z)$ . On schématise le potentiel dans et en dehors du cristal comme sur la figure 2.7 :

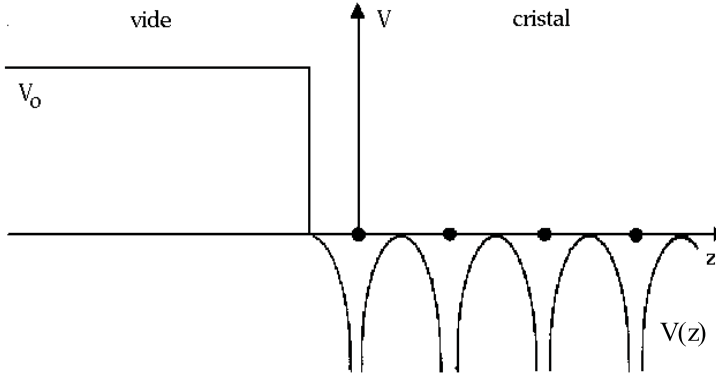


FIG. 2.7 – Schématisation du potentiel vu par un électron. Les points noirs représentent les atomes.

Les équations de Schrödinger pour les deux régions s'écrivent :

$$\text{Dans le vide :} \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi_I(z)}{dz^2} + V_0\psi_I(z) = E\psi_I(z)$$

$$\text{Dans le matériau :} \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi_{II}(z)}{dz^2} + V(z)\psi_{II}(z) = E\psi_{II}(z)$$

On considère que  $E < V_0$ , c'est-à-dire que les électrons ne peuvent sortir du cristal spontanément. Les solutions de ces équations s'écrivent :

$$z \leq 0 \quad \psi_I(z) = A \exp(qz) \text{ avec } q = \sqrt{2m(V - E_0)}/\hbar$$

$$z \geq 0 \quad \psi_{II}(z) = \sum \varphi_{\pm k}(z) \exp \pm ikz \quad \text{fonction de Bloch}$$

Pour un cristal infini,  $k$  doit être réel sinon la fonction d'onde diverge à l'infini. Pour un cristal borné par une surface, cette condition n'est plus valable et  $k$  peut devenir complexe. Nous allons donc chercher des solutions de ce type, correspondant à des niveaux d'énergie qui n'existent pas dans le problème infini. Ces fonctions d'onde ne devant pas diverger à l'infini, on cherche des solutions du type :

$$\psi_{II}(z) = B\varphi_k(z) \exp(ik_1 - k_2)z$$

Ces fonctions d'onde sont localisées près de la surface en raison du terme en  $\exp -k_2 z$  qui décroît très rapidement quand on s'éloigne de la surface.

La fonction d'onde et sa dérivée doivent être continues au passage de la surface d'où, en notant  $\varphi'$  la dérivée de  $\varphi$  par rapport à  $z$  :

$$\begin{cases} A = B\varphi_k(0) \\ Aq = B[(ik_1 - k_2)\varphi_k(0) + \varphi'_k(0)] \end{cases}$$

donc  $q = ik_1 - k_2 + \frac{\varphi'_k(0)}{\varphi_k(0)} = ik_1 - k_2 + (\ln \varphi_k(0))'$

En général, la fonction  $\varphi_k(z)$  est complexe donc on peut écrire :

$$(\ln \varphi_k(0))' = \lambda + i\mu \text{ d'où } \begin{cases} q = \lambda - k_2 \\ k_1 = -\mu \end{cases}$$

et l'énergie correspondant à la fonction d'onde de surface s'écrit :

$$E^s(k) = U_0 - \frac{\hbar^2 q^2}{2m} = U_0 - \frac{\hbar^2 (\lambda - k_2)^2}{2m} = U_0 - \varepsilon_{\lambda - k_2} \quad (2.12)$$

Pour  $k_2 = 0$ , on retrouve la structure de bande du matériau massif, dont on connaît l'expression (voir cours de propriétés électroniques des solides usuels [6-8]) :

$$E^{vol}(k) = U_0 + \frac{(\varepsilon_k - \varepsilon_{k-G})}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{(\varepsilon_k - \varepsilon_{k-G}) + 4U_G^2} = U_0 - \varepsilon_\lambda \quad (2.13)$$

On remarque ainsi que la présence de la surface conduit à la présence d'états non décrits dans le volume. En effet :

$$E^s(k) = E^{vol}(k) + \varepsilon_\lambda - \varepsilon_{\lambda - k_2} \quad (2.14)$$

et comme  $k_2 > 0$ , et  $q = \lambda - k_2 > 0$  (sinon la fonction d'onde diverge à  $-\infty$ ), alors  $\varepsilon_\lambda - \varepsilon_{\lambda - k_2} > 0$ . L'énergie de surface est bien en dehors de la bande d'énergie autorisée.

## 2.2.2 Méthode des liaisons fortes

Soit  $|v_n\rangle$  les fonctions d'onde associées à l'électron sur le site  $n$ . On considère que l'électron peut se mouvoir dans le cristal, c'est-à-dire qu'il peut passer de l'atome  $n$  à l'atome  $n + 1$  par effet tunnel. La fonction d'onde résultante de l'électron est une combinaison linéaire des fonctions d'onde simples  $|v_n\rangle$  :

$$|\psi\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} c_n |v_n\rangle$$

L'hamiltonien du système s'écrira de façon simple dans la base des  $|v_n\rangle$  si on considère que la probabilité de présence de l'électron est non nulle aux sites  $n - 1$  et  $n + 1$ , en négligeant les autres termes (justifié car la probabilité qu'il



pas de site  $n$  au site  $n + 2$  est très faible). Dans ce cas, l'hamiltonien s'écrit sous la forme :

$$H = \begin{bmatrix} E_s & -A & 0 & \dots & 0 \\ -A & E_0 & -A & \ddots & \vdots \\ 0 & -A & E_0 & \ddots & 0 \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & -A \\ 0 & \dots & 0 & -A & E_0 \end{bmatrix} \quad \text{Ainsi} \quad \begin{aligned} \langle v_0 | H | v_0 \rangle &= E_s \\ \langle v_n | H | v_n \rangle &= E_0 \\ \langle v_n | H | v_{n+1} \rangle &= -A \end{aligned}$$

où  $E_s$  est l'énergie de l'électron s'il se trouvait uniquement à la surface et  $E_0$  est l'énergie de l'électron s'il se trouvait sur un site du réseau sans en bouger. En écrivant l'équation de Schrödinger, on obtient des relations reliant les  $c_n$  :

$$\langle v_n | H | \psi \rangle = E^{\text{vol}} \langle v_n | \psi \rangle \quad \text{et} \quad \langle v_0 | H | \psi \rangle = E^{\text{surf}} \langle v_0 | \psi \rangle$$

où  $E^{\text{vol}}$  et  $E^{\text{surf}}$  sont les énergies correspondant aux fonctions d'onde de l'électron dans le potentiel global pour le volume et la surface. Pour le volume, on cherche une solution du type  $c_n = \exp ikna$  qui satisfait à la périodicité du réseau, d'où on a :

$$E^{\text{vol}} = E_0 - 2A \cos ka \tag{2.15}$$

On décrit ainsi une bande d'énergie dans l'espace des  $k$  : le niveau d'énergie  $E_0$  pour l'atome seul devient une bande d'énergie de largeur  $4A$  pour le solide (voir figure 2.8).

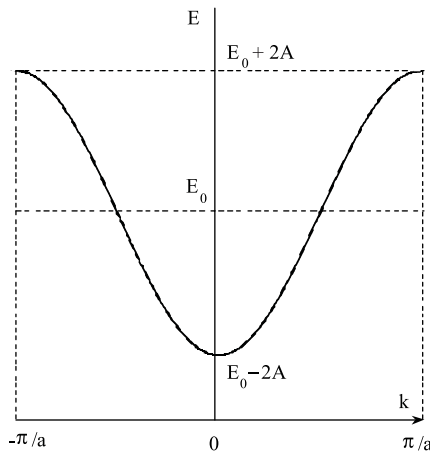


FIG. 2.8 – Bande d'énergie dans l'espace des  $k$  pour un solide infini (pas de surface).

Pour la surface, la situation est différente, car d'autres solutions existent. En particulier, nous allons examiner la pertinence d'une fonction d'onde

localisée à la surface. L'énergie de l'état de surface doit vérifier les équations :

$$\begin{cases} c_0 E_s - A c_1 = E^{\text{surf}} c_0 \\ c_n E_0 - A(c_{n+1} + c_{n-1}) = E^{\text{surf}} c_n \end{cases}$$

On suppose que  $c_n = 1/k^n$ , traduisant le fait que l'électron est localisé près de la surface, c'est-à-dire que sa probabilité de présence sur un site  $n$  diminue avec la distance à la surface, d'où :

$$\begin{cases} E_s - A/k = E^{\text{surf}} \\ E_0 - A(k + 1/k) = E^{\text{surf}} \end{cases}$$

Prenons comme origine des énergies le niveau  $E_0$ , et posant  $e = E - E_0$ , on obtient :

$$\begin{cases} e^{\text{surf}} = E_s - E_0 - A/k = e_s - A/k \\ e^{\text{surf}} = -A(k + 1/k) \end{cases}$$

ce qui permet d'écrire :

$$e^{\text{surf}} = A \left( \frac{A}{e_s} + \frac{e_s}{A} \right) = A(x + 1/x)$$

Or la fonction  $f(x) = x + 1/x$  est supérieure ou égale à 2 en valeur absolue donc :

$$|e^{\text{surf}}| \geq 2A \text{ soit } E^{\text{surf}} \geq E_0 + 2A \text{ ou } \leq E_0 - 2A \quad (2.16)$$

Le niveau d'énergie trouvé est donc bien en dehors de la bande d'énergie du cristal. On retrouve ainsi un résultat analogue à celui démontré dans le cas des vibrations de surface : du fait de la présence de la surface, de nouveaux états apparaissent. Ces états peuvent apparaître en dehors de la bande d'énergie du cristal (ce sont alors de vrais états de surface), ou bien ils peuvent également correspondre à des états de volume (on dit alors que l'on a des états résonnants de surface).

Dans la figure suivante sont montrées, dans le cas d'un cristal de Si(111), les densités d'états électroniques de volume (pointillés légers), de surface (pointillés épais) et de surface en présence d'une couche d'antimoine (en trait continu) calculées par la méthode de la densité locale [10]. Il est facile de voir que la couche de surface est caractérisée par un état de surface dans le gap du silicium volumique, et que l'adsorption (voir partie 5) d'une monocouche d'antimoine (les atomes Sb étant déposés au sommet des Si) fait disparaître les états de surface en réouvrant le gap. Dans ce cas, l'antimoine (comme d'ailleurs ce serait le cas avec de l'hydrogène) passive la surface en éliminant toutes les liaisons pendantes [10]. Notons d'ailleurs que cette méthode d'adsorption d'une espèce chimique sur la surface étudiée est utilisée pour identifier si un état mesuré est bien un état de surface ou de volume.

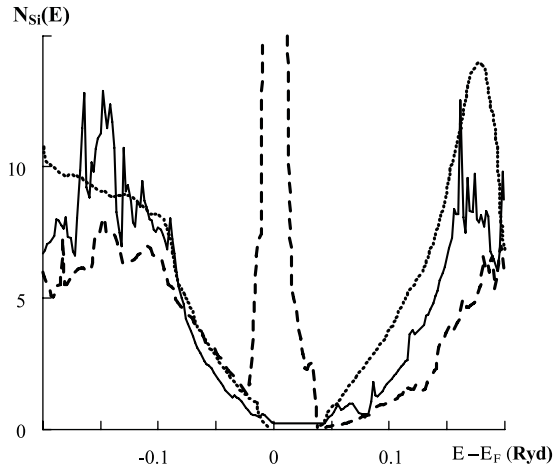


FIG. 2.9 – Densités d'états du Si(111) en volume (pointillés légers), en surface (pointillés épais) et en surface après adsorption d'une monocouche d'antimoine (trait continu) (d'après [10]).

## 2.3 Magnétisme de surface

### 2.3.1 Aperçu qualitatif du magnétisme de la matière

Rappelons tout d'abord qualitativement pour quels éléments du tableau périodique le magnétisme apparaît et dans quelles conditions. Un atome seul, sans voisin, porte en général un moment magnétique, dû au spin de l'électron (moment de spin), à son mouvement orbital autour du noyau (moment orbital) et aux règles de remplissage des niveaux énergétiques de l'atome (plus particulièrement de la règle d'exclusion de Pauli et de la règle de Hund). La règle d'exclusion de Pauli montre ainsi que seuls les niveaux électroniques non totalement remplis contribuent au magnétisme. Ce sont donc les couches électroniques externes qui sont concernées. Une première remarque s'impose donc : les atomes voisins auront une grande influence sur le magnétisme de l'atome considéré. C'est le cas des matériaux denses et de leurs surfaces.

Nous venons de voir que lorsque des atomes sont associés pour former un cristal, les niveaux d'énergie des atomes isolés se combinent pour créer des bandes d'énergie. Le principe d'exclusion de Pauli indique que seules les bandes non pleines contribuent au magnétisme. Le magnétisme des métaux de transition et des terres rares proviendra donc des niveaux  $f$ ,  $d$  et  $s$  incomplets. Rappelons ensuite qu'il existe au sein de la matière, deux types de comportement magnétique : le magnétisme localisé, et le magnétisme itinérant [11]. Le magnétisme localisé concerne des électrons appartenant à des niveaux localisés autour du noyau et très peu ou pas hybridés avec les atomes voisins (c'est le cas des terres rares avec les niveaux  $4f$  ou  $5f$  non totalement

remplis). Le magnétisme itinérant concerne des électrons des couches externes qui sont moins localisés comme les électrons des niveaux d et s des métaux de transition. De cette façon, nous comprenons aisément que le magnétisme des terres rares sera relativement proche du cas atomique (moment de spin et moment orbital), alors que le magnétisme des métaux 3d est au contraire dicté par l'environnement. En particulier, l'interaction avec le champ cristallin provoque la quasi-disparition du moment orbital en volume [11].

De façon simplifiée, le critère de Stoner [11] permet de prédire l'apparition d'un moment dans le cas du magnétisme itinérant. Pour établir ce critère, nous avons besoin de schématiser la densité d'états électroniques des métaux de transition. Ces éléments sont caractérisés par une bande d étroite (de 3 à 10 eV), avec une forte densité d'états électroniques, responsable du magnétisme. De plus, les électrons sont soumis à un potentiel de réseau dépendant du spin. Dans ce cas, un décalage des bandes de spin up et down peut apparaître donnant lieu à l'apparition d'un moment magnétique. Pour les métaux de transition, un schéma de la densité d'états électroniques, dépendant de l'état magnétique, est donné sur la figure 2.10.

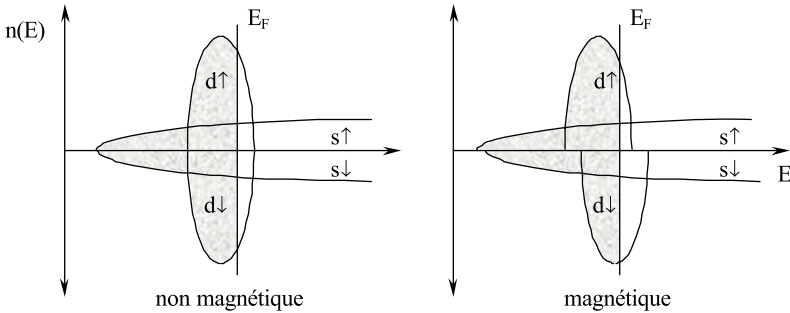


FIG. 2.10 – Densité d'états électroniques pour un métal 3d selon l'état magnétique considéré. Les états sont occupés jusqu'à  $E_F$  (partie grisée), mais pas au-delà (à 0 K).

Le critère de Stoner s'obtient en calculant la différence d'énergie entre les deux configurations de la figure 2.10. Cette différence d'énergie dépend du décalage entre les densités d'états de spin up et down. Nous savons que ce décalage dépend de l'énergie d'interaction entre électrons de spin up et down. Étant donné que les fonctions d'onde s sont beaucoup plus étendues que les fonctions d'onde d, l'interaction entre électrons s est donc beaucoup plus faible qu'entre électrons d. Par conséquent, le décalage entre bandes s peut être négligé, le magnétisme provenant essentiellement de la bande d. Le décalage entre bandes d up et down étant faible, la différence d'énergie entre l'état magnétique  $E_m$  et l'état non magnétique  $E_{nm}$  s'écrit sous la forme, si  $I$  est l'intégrale d'échange entre spins opposés,  $2\Delta$  le décalage entre bande, et

$n(E_F)$  la densité d'état au niveau de Fermi :

$$\Delta E = E_{\text{mag}} - E_{\text{nonmag}} = n(E_F) \Delta^2 [1 - n(E_F) I] \quad (2.17)$$

La phase sera donc magnétique si  $I.n(E_F) > 1$  : c'est le célèbre critère de Stoner. Ce critère d'apparition du magnétisme implique donc la présence d'une forte densité d'état au niveau de Fermi. Or, on sait d'une part que les fonctions d'onde  $nd$  sont de plus en plus étendues lorsque  $n$  augmente et d'autre part que le couplage spin-orbite, qui croît avec  $n$ , élargit la structure de bande. Ainsi, les métaux de la 1<sup>ère</sup> série de transition ont une bande  $d$  « étroite » (environ 4 eV) et donc une forte densité d'état au niveau de Fermi, alors que les métaux de la 2<sup>e</sup> et 3<sup>e</sup> séries ont une bande  $d$  plus large (5 à 6 eV) et ne sont donc pas magnétiques. De plus, ce critère montre qualitativement pour la 1<sup>ère</sup> série de transition que le moment est faible, voire nul, si la bande  $d$  est faiblement ou fortement remplie car la densité d'état est alors moins grande qu'en milieu de bande. C'est bien ce qui est observé expérimentalement.

Ce modèle présente également l'avantage de montrer l'influence du volume atomique sur la présence ou non d'un moment magnétique. En effet, pour des volumes atomiques faibles, c'est-à-dire pour des distances interatomiques faibles, ou bien encore pour de fortes densités électroniques, le modèle des liaisons fortes en mécanique quantique prédit que le recouvrement des fonctions d'onde externes est grand et la bande  $d$  est alors large. La densité d'état au niveau de Fermi est alors faible et le critère de Stoner permet de prévoir l'absence de magnétisme. À l'inverse, pour des volumes atomiques grands, le recouvrement des fonctions d'onde est faible, les électrons sont alors quasiment localisés, et donc la densité d'état est étroite. Le critère de Stoner prévoit ainsi l'apparition du magnétisme, ce qui doit évidemment être le cas compte tenu des règles de Hund. Bien sûr, ce modèle est trop simpliste pour prédire les phases magnétiques de tel ou tel élément en fonction de son volume atomique. Mais il va suffire à décrire l'influence de la présence d'une surface sur le magnétisme.

### 2.3.2 Influence de la surface

Compte tenu de notre compréhension du magnétisme en général, la présence d'une surface aura une influence beaucoup plus grande sur le magnétisme itinérant que sur le magnétisme localisé. Nous concentrons donc notre discussion sur les métaux de transition. Prévoir qualitativement les conséquences de la présence d'une surface sur les propriétés magnétiques est relativement simple compte tenu de ce que nous venons de voir. Tout d'abord, les atomes en surface ont moins de voisins qu'en volume, donc leur comportement se rapproche de l'atome seul, et donc le moment devrait augmenter en surface. Le critère de Stoner discuté précédemment va dans le même sens : en raison de la diminution du nombre de voisins, la bande  $d$  devient plus étroite, donc la densité d'état augmente, ce qui favorise le magnétisme. Ajoutons que la présence d'états de surface peut également grandement favoriser le magnétisme

compte tenu du critère de Stoner. Sur le tableau 2.3 sont reportés les moments calculés en surface par rapport au volume (pour une revue des méthodes de calcul, voir [12]), dans le cas des matériaux magnétiques en volume Fe, Ni et Co [12]. La présence de la surface peut même induire un moment pour des éléments qui ne sont pas magnétiques en volume, comme V pour les 3d, Ru, Rh, Pd pour les 4d, et Os, Ir, Pt pour les 5d.

TAB. 2.3 – Moments magnétiques des atomes Fe, Co et Ni calculés pour un monocristal délimité par une surface selon le plan ( $hkl$ ) défini dans la 2<sup>e</sup> colonne. Le moment en surface (S) est bien plus grand que dans le plan du dessous (S-1), etc. jusqu'au volume (le signe  $\pm$  signifie un ordre antiferromagnétique) d'après [12].

métal	surface ( $hkl$ )	moment de spin (magnéton de Bohr)				
		massif	S-3	S-2	S-1	Plan de surface S
Fe	cc(110)	2,24	2,24	2,25	2,35	2,57
	cc(001)	2,24	2,25	2,37	2,30	2,97
	cfc(111)	$\pm 1,76$	$\pm 1,79$	$\pm 1,76$	$\pm 1,76$	$\pm 2,30$
	cfc(001)	$\pm 1,78$	-1,38	1,99	-1,40	2,59
Co	hcp(0001)	1,61	1,61	1,60	1,65	1,70
	cc(110)	1,74	1,74	1,73	1,75	1,78
	cc(001)	1,74	1,74	1,75	1,72	1,94
	cfc(111)	1,64	1,64	1,63	1,67	1,72
	cfc(001)	1,64	1,64	1,66	1,63	1,84
Ni	cfc(111)	0,63	0,63	0,65	0,62	0,90
	cfc(001)	0,64	0,64	0,66	0,69	1,07

D'un point de vue expérimental, une telle augmentation du moment en surface est très difficile à mesurer de façon directe, puisque les techniques usuelles ne permettent qu'une mesure de l'aimantation totale du système. Les contributions du volume et de la surface sont donc mélangées. Un moyen de se sortir de cette impasse est d'effectuer des mesures sur des agrégats de différentes tailles, le rapport surface sur volume augmentant en diminuant la taille des agrégats. Dans ce cas, si le moment en surface est plus grand qu'en volume, le moment atomique moyen par atome devrait augmenter lorsqu'on diminue la taille de l'agrégat. Néanmoins, il faut également s'assurer dans ce cas que d'autres paramètres qui peuvent contribuer à une variation de l'aimantation, n'interviennent pas (variation du volume atomique, variation de la température de Curie, transition magnétique 3D-2D). C'est pourquoi cette augmentation du moment en surface pour un élément chimique pur n'a pu être expérimentalement bien établie que dans de très rares cas [13].

Par contre, il est beaucoup plus aisé de détecter des moments d'une espèce chimique à la surface d'un matériau constitué d'espèce(s) chimique(s) différente(s), et ceci en utilisant la technique de dichroïsme magnétique circulaire apparue il y a une quinzaine d'années (voir partie 4). En effet, cette technique est d'une part sélective chimiquement, et d'autre part sensible à la

surface. Elle a permis ainsi de mettre en évidence l'apparition du magnétisme en surface pour des éléments non magnétiques en volume, comme V (3d), ou Pd (4d), Ir et Pt (5d) lorsqu'ils sont déposés sur des supports ferromagnétiques (Fe, Ni, Co). L'apparition du magnétisme en surface de ces éléments sur des supports non magnétiques, prévue théoriquement, n'est en revanche pas encore clairement établie expérimentalement.

Mais ce n'est pas la seule conséquence spectaculaire de l'influence de la surface sur le magnétisme. En effet, dans le cas des métaux 3d, la brisure de symétrie induite par la surface rompt la condition de quasi-disparition du moment orbital : les atomes en surface devraient donc « voir » leur moment orbital augmenter. C'est effectivement ce que la communauté scientifique observe de façon systématique depuis quelques années grâce encore à la technique de dichroïsme magnétique circulaire. En effet, en plus de sa sélectivité chimique et de sa sensibilité à la surface, elle permet également de séparer le moment orbital et le moment de spin portés par les atomes (voir partie 4). La figure 2.11 montre un exemple d'augmentation du moment orbital en surface dans le cas de Co déposé sur une surface de Cu(001). La partie orbitale du moment par atome augmente bien lorsque l'épaisseur du film de Co diminue [14].

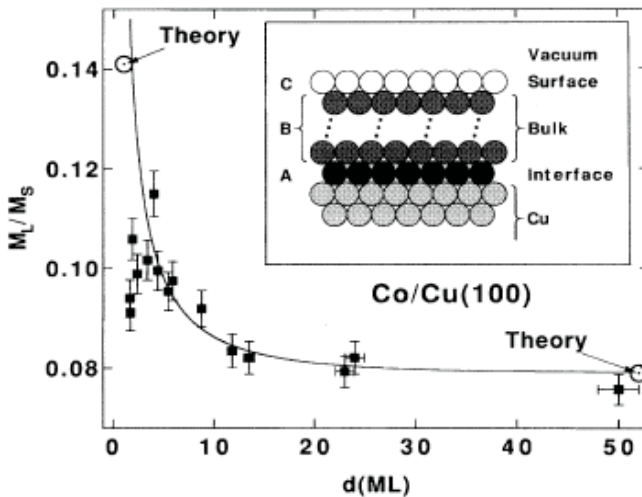


FIG. 2.11 – Augmentation du rapport des moments orbital et de spin en diminuant l'épaisseur du film de Co déposé sur une surface de Cu(001) (D'après [14]).

Ajoutons pour finir que la surface a également une influence sur le comportement collectif des moments. La surface offre ainsi un terrain idéal pour examiner les transitions de phases magnétiques en fonction de la taille du système magnétique [15]. D'autre part, pour un matériau ferro-magnétique en volume, la température de transition ferro-paramagnétique n'est pas forcément

la même en surface et en volume. De même, les variations de l'aimantation autour de la température de transition ne sont pas régies par les mêmes lois d'échelle (exposants critiques différents en surface et en volume). Si les aspects théoriques de ces phénomènes sont bien développés (pour une revue voir [16]), les vérifications expérimentales sont encore rares parce que difficiles.



# Chapitre 3

## Propriétés optiques

L'ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS OPTIQUES des surfaces est partie d'un constat simple. Alors que la théorie classique (de Fresnel) prédit que sous une incidence particulière, appelée incidence de Brewster, une onde polarisée parallèlement au plan d'incidence a un coefficient de réflexion nul, l'expérience montre que bien que l'amplitude réfléchie soit extrêmement faible, elle n'est pas nulle. De plus, la valeur du coefficient de réflexion sous incidence de Brewster dépend étroitement de l'état physique de la surface.

La description des propriétés optiques de surface permet de rendre compte de cette observation expérimentale, soit par l'intermédiaire de modèles très simples mais incomplets (modèle à trois couches) issus de la théorie de Fresnel, soit par l'intermédiaire d'une description adéquate des propriétés de surface faisant appel à des notions complexes telles que la non localité du champ électrique au voisinage de la surface. Ce sont tous ces aspects que nous allons décrire dans le cadre de modèles simples (modèle du Jellium abordé au chapitre précédent) permettant de comprendre la physique sous-jacente. Évidemment, une fois de plus seules des approches numériques basées sur les équations fondamentales de la mécanique quantique permettent une vraie approche quantitative des phénomènes que nous évoquerons.

### 3.1 Introduction : limites de l'approche classique

Les propriétés optiques d'un milieu sont entièrement décrites par la donnée de sa fonction diélectrique relative (voir par exemple [17, 18]). Dans le cas d'un milieu homogène isotrope, cette fonction diélectrique relative  $\varepsilon(\omega)$  est simplement fonction de la pulsation  $\omega$  de l'onde incidente. Considérons maintenant un milieu inhomogène constitué de deux milieux (homogènes et isotropes) séparés par une interface plane (située en  $z = 0$ ). Le milieu I est

localisé en  $z < 0$ , le milieu II en  $z > 0$ . La fonction diélectrique<sup>1</sup> de ce milieu composite est maintenant non seulement une fonction de la pulsation  $\omega$  de l'onde incidente mais aussi une fonction de la côte  $z$ . Cette fonction diélectrique présente bien évidemment une discontinuité à l'interface entre les deux milieux et peut donc s'écrire sous la forme :

$$\varepsilon(z, \omega) = \theta(-z) \varepsilon^I(\omega) + \theta(z) \varepsilon^{II}(\omega) \quad (3.1)$$

Dans l'expression (1),  $\theta(z)$  est la fonction de Heaviside définie par  $\theta(z) = 1$  si  $z > 0$  et  $\theta(z) = 0$  si  $z < 0$ . Nous obtenons ainsi  $\varepsilon(z, \omega) = \varepsilon^{II}(\omega)$  dans le matériau II ( $z > 0$ ) et  $\varepsilon(z, \omega) = \varepsilon^I(\omega)$  dans le matériau I.

Dans le cas particulier où le milieu I est le vide (de fonction diélectrique relative  $\varepsilon^I(\omega) = 1$ ), la fonction diélectrique du matériau II présentant une interface avec le vide devient :

$$\varepsilon(z, \omega) = \theta(-z) + \theta(z) \varepsilon^{II}(\omega) \quad (3.2)$$

Le comportement d'une onde électromagnétique se propageant dans ce milieu composite depuis le vide (milieu I) dans le matériau (milieu II) est alors obtenu en résolvant les équations de Maxwell compte tenu des conditions aux limites suivantes valables à l'interface  $z = 0$  entre les deux milieux I et II :

$$D_{\perp}^I = D_{\perp}^{II} \Big|_{z=0}; \quad E_{//}^I = E_{//}^{II} \Big|_{z=0}; \quad H_{//}^I = H_{//}^{II} \Big|_{z=0} \quad (3.3)$$

où  $D^i, E^i, H^i$  sont respectivement le champ de déplacement, le champ électrique et le champ magnétique dans le milieu  $i$  ( $i = I$  ou  $II$ ). L'indice  $\perp$  ( $//$ ) signifie que la composante est perpendiculaire ( $//$ ) à la surface (située en  $z = 0$ ). Il est alors en particulier possible de calculer les coefficients de réflexion et de transmission d'une onde électromagnétique à l'interface entre les deux milieux I et II (supposés par simplicité homogènes et isotropes). On est alors conduit, dans la théorie usuelle de Fresnel [19], à définir deux coefficients de réflexions différents selon que le vecteur champ électrique de l'onde incidente  $\vec{E}$  est parallèle (polarisation dite  $p$ ) ou perpendiculaire (polarisation dite  $s$ ) au plan d'incidence (voir figure 3.1). Ces deux coefficients sont notés :

$$r_p = E_p^r / E_p \quad \text{et} \quad r_s = E_s^r / E_s$$

où  $E^r$  est l'amplitude complexe du champ réfléchi. De même, on définit deux coefficients de transmission  $t_p = E_p^t / E_p$  et  $t_s = E_s^t / E_s$  où  $E^t$  est le champ transmis (voir figure 3.1). Les relations de Fresnel (démonstrées dans tous les ouvrages d'optique ou d'électromagnétisme), permettent d'écrire ces coefficients en fonction de l'angle d'incidence  $\theta_i$  (et/ou de l'angle de réfraction  $\theta_r$ ) et des fonctions diélectriques relatives des deux milieux (ou de leurs indices

---

<sup>1</sup>Notons que si dans le cas d'un diélectrique parfait, la fonction  $\varepsilon(z, \omega)$  est réelle, de façon plus générale  $\varepsilon(z, \omega)$  a une partie réelle et une partie imaginaire. L'indice du matériau est alors complexe, la partie imaginaire décrivant les propriétés d'absorption de la lumière.

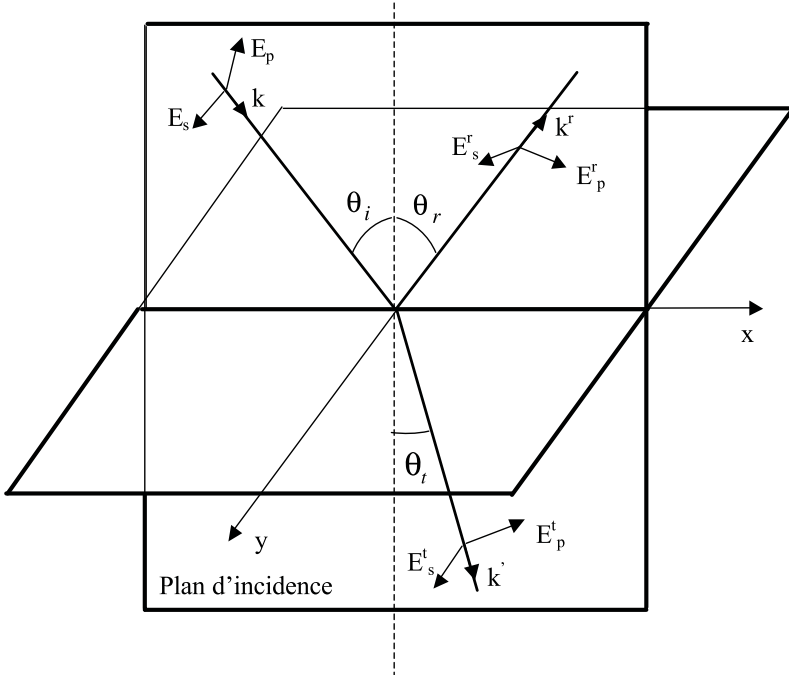


FIG. 3.1 – Définition des composantes des champs incidents, réfléchis (indice  $r$ ) et transmis (indice  $t$ ). Les composantes parallèles au plan d'incidence sont notées  $p$ , les composantes normales au plan d'incidence sont notées  $s$ . L'angle d'incidence est  $\theta_i$ , l'angle de réflexion  $\theta_r$  et l'angle de réfraction  $\theta_t$ .

$n = \sqrt{\varepsilon}$ ). Plus particulièrement, on peut ainsi écrire pour les coefficients de réflexion qui seuls nous intéressent ici :

$$\left\{ \begin{array}{l} r_p = \frac{n^{\text{II}} \cos \theta_i - n^{\text{I}} \cos \theta_r}{n^{\text{II}} \cos \theta_i + n^{\text{I}} \cos \theta_r} = \frac{\varepsilon^{\text{II}} \cos \theta_i - \sqrt{\varepsilon^{\text{I}} (\varepsilon^{\text{II}} - \varepsilon^{\text{I}} \sin^2 \theta_i)}}{\varepsilon^{\text{II}} \cos \theta_i + \sqrt{\varepsilon^{\text{I}} (\varepsilon^{\text{II}} - \varepsilon^{\text{I}} \sin^2 \theta_i)}} \\ r_s = \frac{n^{\text{I}} \cos \theta_i - n^{\text{II}} \cos \theta_r}{n^{\text{I}} \cos \theta_i + n^{\text{II}} \cos \theta_r} = \frac{\sqrt{\varepsilon^{\text{I}}} \cos \theta_i - \sqrt{(\varepsilon^{\text{II}} - \varepsilon^{\text{I}} \sin^2 \theta_i)}}{\sqrt{\varepsilon^{\text{I}}} \cos \theta_i + \sqrt{(\varepsilon^{\text{II}} - \varepsilon^{\text{I}} \sin^2 \theta_i)}} \end{array} \right. \quad (3.4)$$

Dans le cas particulier d'une interface entre l'air ( $n^{\text{I}} = \varepsilon^{\text{I}} = 1$ ) et un matériau diélectrique parfait d'indice réel  $n^{\text{II}} = n$ , la première relation (3.4) permet de prédire l'existence d'un angle particulier (dit angle de Brewster et défini par  $\tan(\theta_B) = n^{\text{II}}/n^{\text{I}} = n$ )<sup>2</sup> pour lequel le coefficient de réflexion  $r_p$

<sup>2</sup>Il faut pour établir l'expression de l'angle de Brewster, écrire le coefficient de réflexion  $r_p$  sous la forme  $r_p = -\text{tg}(\theta_i - \theta_r) / \text{tg}(\theta + \theta_r)$ .

s'annule. Sur la figure 3.2 est représenté le coefficient de réflexion en énergie  $R_p = |r_p|^2$  s'annulant pour l'angle de Brewster  $i_B$ .

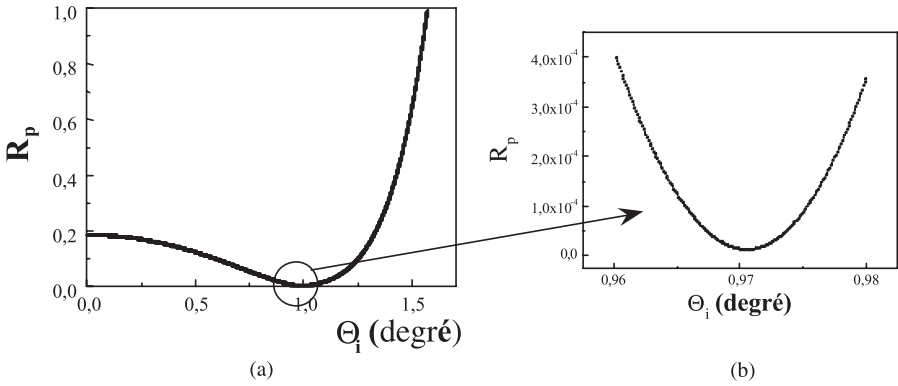


FIG. 3.2 – Variation du coefficient de réflexion en intensité  $R_p$  en fonction de l'angle d'incidence  $\theta_i$ . La prédiction classique (modèle à deux couches) fait apparaître un angle dit de Brewster pour lequel  $R_p$  s'annule (a). L'expérience met en évidence un minimum non nul explicable dans un modèle à trois couches (b avec un changement d'échelle).

Cependant, des expériences précises montrent que contrairement à cette prédiction, l'amplitude de l'onde réfléchie polarisée dans la direction parallèle au plan d'incidence passe, à l'angle de Brewster, par un minimum très faible (typiquement quelques  $10^{-6}$ ) mais non nul. De plus, une simple adsorption de quelques molécules à la surface du matériau II modifie la valeur de ce minimum. Le désaccord entre théorie et expérience provient donc d'un effet de surface mal décrit par l'approche macroscopique classique. Il est donc nécessaire pour bien rendre compte des résultats expérimentaux, de bien décrire les propriétés optiques spécifiques de surface.

En fait deux éléments conduisent essentiellement à remettre en cause la description classique.

1) La discontinuité d'indice entre les deux milieux I et II ne peut pas avoir de réalité physique. En d'autres termes, il doit exister une couche intermédiaire d'interface permettant de passer graduellement de l'indice optique du matériau I au matériau II. Plus précisément, la discontinuité de la fonction diélectrique conduit, dans la théorie classique, à une discontinuité de la composante normale du champ électrique à l'interface ( $E_{\perp}^{\text{II}} \neq E_{\perp}^{\text{I}}$ ). Cette discontinuité induit automatiquement l'apparition d'une discontinuité de charge et de courant de surface qui clairement ne peut pas avoir de signification physique au niveau microscopique.

2) Le traitement macroscopique classique de la réponse optique d'un milieu suppose une relation constitutive locale entre les champs  $\vec{D}$  et  $\vec{E}$  sous la forme

classique :  $\vec{D}(\vec{r}, t) = \varepsilon(\omega) \vec{E}(\vec{r}, t)$  ou  $\omega$  est la pulsation de l'onde. En fait, toutes les théories microscopiques montrent que la relation précédente doit être remplacée par la relation plus générale (bien que toujours linéaire) :

$$\vec{D}(\vec{r}, t) = \int \varepsilon(\vec{r}, \vec{r}', t) \vec{E}(\vec{r}', t) d\vec{r}' \quad (3.5)$$

Cette équation non locale signifie que le champ radié en un point de l'espace  $r$  dépend du champ existant en d'autres points de l'espace  $r'$ .  $\vec{E}(\vec{r}, t)$  est le champ microscopique au point  $r$  et diffère donc du champ macroscopique de Maxwell. Il est généralement plus confortable de travailler avec la transformée de Fourier des champs sous la forme :

$$\vec{E}(\vec{k}, \omega) = \iint \vec{E}(\vec{r}, t) \exp \left[ i(\vec{k}\vec{r} - \omega t) \right] d\vec{r} d\vec{k}$$

La relation précédente (3.5) devient alors :

$$D(r, \omega) = \int E(r', \omega) \varepsilon(r', \omega) dr' \quad (3.6)$$

où  $\varepsilon(\vec{k}, \omega)$  est la transformée de Fourier de la fonction diélectrique. Dans la suite, nous ne considérerons que le cas particulier de l'interface entre un matériau et le vide.

### 3.2 Au-delà de la discontinuité d'indice : modèle macroscopique de Drude

Dans le modèle de Drude [19] (dit aussi modèle à trois couches) on considère l'existence à la surface d'une couche intermédiaire permettant de passer graduellement de l'indice optique du matériau volumique à celui du vide. Une approximation consiste alors à considérer un modèle à trois couches, matériau/couche de surface/vide dans lequel la couche de surface (d'épaisseur  $e$  inconnue) est caractérisée par un indice optique effectif homogène ( $n_s$ ) dans toute l'épaisseur de la couche. On considérera de plus que les interfaces vide/couche et couche/matériau sont planes et exemptes de tout défaut. Il serait possible d'introduire une certaine rugosité mais ce n'est pas essentiel puisque le modèle ne définit de toute façon qu'un indice moyen effectif pour la couche de surface.

Le coefficient de réflexion global d'un tel ensemble stratifié est déterminé à partir des coefficients de réflexion (notés  $r_{vc}$  et  $r_{cm}$ ) calculés pour chacune

---

<sup>3</sup>Dans le cas général,  $\vec{D}$  et  $\vec{E}$  n'ont aucune raison d'être colinéaires. Lorsque la matière traversée n'est ni isotrope ni cubique,  $\vec{D}$  et  $\vec{E}$  sont réunis par une relation tensorielle  $D_i = \varepsilon_{ij} E_j$ . Notons également que sauf exception (cas du diélectrique parfait) les composantes du tenseur diélectrique sont complexes.

des interfaces (interface  $vc$  = interface vide/couche, interface  $cm$  = interface couche/matériau) en tenant compte de toutes les réflexions multiples (voir figure 3.3). À cette fin, il est nécessaire de calculer l'amplitude complexe de chacun des rayons réfléchis, puis de les sommer pour obtenir l'amplitude complexe totale réfléchie par le système.

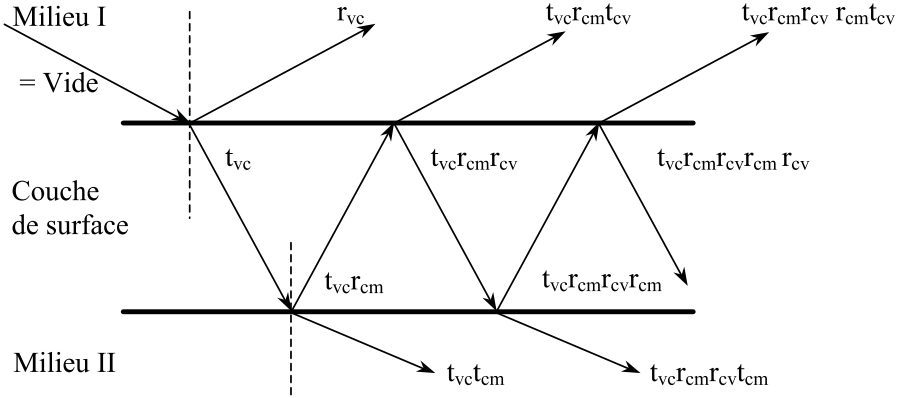


FIG. 3.3 – Définition des coefficients de réflexion et de transmission sur les diverses interfaces. Le rayon incident, provenant ici de la gauche, donne lieu à des réflexions et transmissions multiples. En pointillés sont représentées les normales aux interfaces.

Le déphasage  $\Phi$  entre deux rayons consécutifs introduit lors de la réflexion est bien évidemment donné par :

$$\Phi = 2\varphi = \frac{4\pi}{\lambda} e \sqrt{n_s^2 - n_i^2 \sin^2 \theta_i} \tag{3.7}$$

où la couche de surface est caractérisée par son épaisseur  $e$  et son indice optique  $n_s$ . Le coefficient 2 en facteur devant l'ensemble provient du fait que l'interface est traversée deux fois par chaque rayon.

Il est alors possible de calculer l'amplitude complexe de chacun des rayons se propageant dans le vide à partir des coefficients de réflexion et de transmission précédemment définis (on suppose que le rayon incident à une amplitude unité). Ceci est illustré sur la figure 3.3. Bien évidemment, il faudra distinguer avec soin le sens dans lequel ont lieu les réflexions ou transmissions (ainsi par exemple  $t_{vc}$  définit le coefficient de transmission lorsqu'on traverse la couche à partir du vide alors que  $t_{cv}$  définit le coefficient de transmission lorsque la traversée s'effectue depuis la couche vers le vide). On obtient ainsi les amplitudes réfléchies suivantes :

$$\begin{array}{ll}
\text{Pour le rayon 1 :} & r_{vc} \\
\text{Pour le rayon 2 :} & t_{vc}r_{cm}t_{cv}e^{-2i\varphi} = t_{vc}t_{cv}r_{cm}e^{-2i\varphi} \\
\text{Pour le rayon 3 :} & t_{vc}r_{cm}r_{cv}r_{cm}t_{cv}e^{-4i\varphi} = t_{vc}t_{cv}r_{cm}^2r_{cv}e^{-4i\varphi} \\
\text{..} & \text{..} \\
\text{..} & \text{..} \\
\text{Pour le rayon n :} & t_{vc}t_{cv}r_{cm} (r_{cm}r_{cv}e^{-2i\varphi})^{n-2} e^{-2i\varphi}
\end{array}$$

Le coefficient de réflexion global du système est la somme de toutes ces amplitudes. Il peut s'exprimer comme une suite géométrique de raison  $r_{cv}r_{cm}e^{-2i\varphi}$ . Le calcul donne en utilisant les relations bien connues :  $r_{vc} = -r_{cv}$  et  $t_{vc}t_{cv} = 1 - r_{vc}^2$  ( $j = s, p$ ) :

$$r_j = \frac{r_{vc}^j + r_{cm}^j e^{-2i\varphi}}{1 + r_{vc}^j r_{cm}^j e^{-2i\varphi}} \quad (3.8)$$

L'équation ci-dessus jointe aux définitions précédentes permet de calculer le coefficient de réflexion en polarisation  $p$  :

$$R_p = |r_p|^2 = \left| \frac{r_{vc}^p + r_{cm}^p e^{-2i\varphi}}{1 + r_{vc}^p r_{cm}^p e^{-2i\varphi}} \right|^2 \quad (3.9)$$

Nous avons ainsi représenté sur la figure 3.2b la variation de ce coefficient de réflexion en polarisation  $p$  en fonction de l'angle d'incidence. L'introduction de la couche intermédiaire de surface conduit à une non annulation de l'intensité à l'angle de Brewster conformément aux résultats expérimentaux. Le calcul des coefficients de réflexion de cet ensemble et sa comparaison aux données expérimentales permet de retrouver la valeur de l'intensité réfléchie sous incidence de Brewster à condition de considérer que la couche de surface a une épaisseur de dimension atomique (voir figure 3.2b). En d'autres termes, il existe sous incidence de Brewster une signature optique spécifique à la surface du matériau. Cette propriété particulière fut mise à profit dès 1931 par Bouhet [20] pour étudier les propriétés optiques de film d'acides gras d'épaisseur moléculaire déposés sur de l'eau.

Le modèle à trois couches matériau/couche effective de surface/vide (encore largement utilisé) permet donc d'expliquer les résultats expérimentaux obtenus sous incidence de Brewster par l'existence d'une couche effective de surface de propriétés optiques intermédiaires entre celle du vide et du matériau. Cependant *stricto sensu*, elle ne règle pas réellement le problème de la discontinuité d'indice entre les deux milieux puisqu'au contraire elle revient à introduire deux nouvelles discontinuités aux deux interfaces. De plus la notion même d'indice optique (même effectif) peut apparaître suspecte pour des couches ayant des épaisseurs aussi faibles par rapport à la longueur d'onde du

rayonnement<sup>4</sup>. Il est donc nécessaire d'aller au-delà de la théorie macroscopique de Maxwell. C'est l'objet du prochain paragraphe.

### 3.3 Approche microscopique et non localité

Les éléments précédents ont rapidement démontré la nécessité d'une description microscopique correcte de l'interaction entre une onde électromagnétique et une surface. Les premières approches sont dues à Strachan et Sivukin [21, 22]. La couche de surface est alors considérée comme composée d'un continuum de dipôles de Hertz dont on détermine les amplitudes radiées comme le résultat d'interférences entre les ondes secondaires radiées par tous les atomes de la couche. Nous ne considérerons pas ici ces modèles qui ne sont quasiment plus utilisés et préférons une autre approche (pour une revue voir [23]) basée :

- (i) sur l'existence d'une couche de surface (comprise entre  $\zeta_1 < z < \zeta_2$  sur la figure 3.4) de propriétés intermédiaires entre celle du vide et du matériau (comme précédemment) mais non homogène ;
- (ii) sur une description non locale de la relation constitutive entre les champs  $\vec{E}$  et  $\vec{D}$  (donnée par la relation (3.5)).

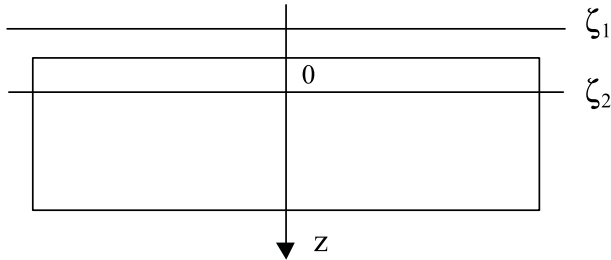


FIG. 3.4 – Définition d'une couche d'interface entre les deux matériaux.

Dans le cas considéré, nous supposons que la surface est invariante par translation dans le plan  $xy$ . Ceci nous permettra de considérer uniquement la transformée de Fourier de (3.5) par rapport aux coordonnées parallèles à la surface et d'écrire la relation constitutive non locale sous la forme :

$$D_i(\vec{k}_{//}, z, \omega) = \sum_j \int_{-\infty}^{\infty} \varepsilon_{ij}(\vec{k}_{//}, z, z', \omega) E_j(\vec{k}_{//}, z, z', \omega) dz' \quad (3.10)$$

<sup>4</sup>En fait, il est possible de définir un indice de surface comme quantité d'excès au sens de Gibbs. En effet, par exemple dans le cas du modèle du Jellium pour un métal, on peut définir en surface un excès de densité d'électrons. Considérant ces électrons comme constituant un gaz d'électrons libres, il est possible d'en déduire la fonction diélectrique associée à cet excès d'électrons, et donc un indice optique de surface par la relation  $n = \varepsilon^2$ .



où  $\vec{k}_{//}$  est donc le vecteur d'onde bidimensionnel dans la surface,  $D_i$  la composante selon  $x_i$  du vecteur déplacement et  $\varepsilon_{ij}$  la composante du tenseur diélectrique reliant  $D_i$  à  $E_j$ ,  $D_i = \sum_j \varepsilon_{ij} E_j$ . Par ailleurs, afin de dégager les principales idées, nous ne considérerons que le cas d'un milieu métallique modélisé par un Jellium (voir chapitre précédent). Ceci permettra de s'affranchir des complications dues à la structure cristallographique du matériau ( $\varepsilon_{ij}$  se ramènera à un scalaire  $\varepsilon$ ) et de comparer les résultats à ceux obtenus pour un Jellium sans surface. La stratégie d'étude sera la suivante : (i) établir les expressions asymptotiques des champs dans les milieux homogènes I et II, (ii) établir un lien entre ces expressions asymptotiques *via* la couche de transition. À cette fin, nous intégrerons les relations de Maxwell dans la couche de transition depuis le milieu I jusqu'au milieu II.

### 3.3.1 Expression asymptotique des champs

Même si nous ne connaissons pas l'expression des champs dans la couche de surface, comprise entre  $\zeta_1 < z < \zeta_2$ , nous savons que dans le vide ( $z < \zeta_1$ ) le champ doit avoir la forme d'une onde incidente à laquelle s'ajoute une onde réfléchi. Dans le matériau ( $z > \zeta_2$ ) le champ doit avoir simplement la forme d'une onde transmise. Nous ne nous intéresserons qu'au cas d'une polarisation  $p$  (les résultats en polarisation  $s$  étant identiques à ceux obtenus en polarisation  $p$  sous incidence normale). En d'autres termes :

\* Pour  $z < \zeta_1$  :

Nous noterons le vecteur d'onde incident  $\vec{k}$  de coordonnées  $(k_{//}, 0, k_{\perp})$  et de module  $k = \omega/c$ . Le champ électrique dans le vide est obtenu en sommant le champ incident et le champ réfléchi. Il sera donc de la forme<sup>5</sup> :

$$\begin{cases} E_x(k_{//}, z, \omega) = -ik_{\perp} (e^{ik_{\perp}z} - r_p e^{-ik_{\perp}z}) e^{i(k_{//}x - \omega t)} \\ E_z(k_{//}, z, \omega) = ik_{//} (e^{ik_{\perp}z} + r_p e^{-ik_{\perp}z}) e^{i(k_{//}x - \omega t)} \end{cases} \quad (3.11)$$

La transformée de Fourier de l'amplitude du champ  $\vec{H}$  dans le vide peut alors être obtenue à partir de la relation de Maxwell liant  $\vec{H}$  à  $\vec{E}$  :

$$\overrightarrow{\text{rot}} \vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{H}}{\partial t}$$

donnant ici  $ikH_y(k_{//}, z, \omega) = \overrightarrow{\text{rot}} \vec{E} \Big|_y$ , soit après développement :

$$H_y(k_{//}, z, \omega) = -ik (e^{ik_{\perp}z} + r_p e^{-ik_{\perp}z}) e^{i(k_{//}x - \omega t)} \quad (3.12)$$

---

<sup>5</sup>Rappelons que l'on peut définir  $\vec{E}$  à un facteur multiplicatif près, la valeur de  $\vec{H}$  se déduisant alors de  $\vec{E}$ .

\* Pour  $z > \zeta_2$  :

Dans le matériau, loin de sa surface, le champ doit avoir la forme d'un champ transmis c'est-à-dire :

$$\begin{cases} E_x(k_{//}, z, \omega) = E_x^t e^{ik'_\perp z} e^{i(k'_{//}x - \omega t)} \\ E_z(k_{//}, z, \omega) = E_z^t e^{ik'_\perp z} e^{i(k'_{//}x - \omega t)} = -\frac{k'_{//}}{k'_\perp} E_x^t e^{ik'_\perp z} e^{i(k'_{//}x - \omega t)} \end{cases} \quad (3.13)$$

où  $\vec{k}'$  de coordonnées  $(k'_{//}, 0, k'_\perp)$  est le vecteur d'onde transmis de module  $|k'| = n|k| = n\frac{\omega}{c}$ . Compte tenu de la loi de Descartes nous pouvons écrire  $k'_{//} = k_{//}$  et  $k'_\perp = \frac{\omega}{c} \sqrt{n^2 - \sin^2 \theta_i} = \sqrt{k^2 \varepsilon - k_{//}^2}$  où  $\varepsilon = \varepsilon(\omega)$  est la fonction diélectrique classique du matériau traversé par le rayonnement<sup>6</sup>. On peut alors comme précédemment établir l'expression du champ magnétique correspondant. Avec les notations que nous avons introduites précédemment cela donne :

$$H_y(k_{//}, z, \omega) = \frac{k\varepsilon}{k'_\perp} E_x^t e^{ik'_\perp z} e^{i(k_{//}x - \omega t)} \quad (3.14)$$

Notons que par la suite, par souci de simplification, nous n'écrirons plus le facteur  $e^{i(k_{//}x - \omega t)}$  commun à toutes les expressions des champs.

### 3.3.2 Description de la couche de surface

Afin de relier les expressions des champs de part et d'autre de la couche d'interface, nous allons intégrer les relations de Maxwell sur la largeur de l'interface en tenant compte de l'équation constitutive non locale dans l'interface donnée par l'équation (3.10) (nous suivrons pour cela les travaux [24, 25]).

Dans un premier temps, intégrons l'expression différentielle du théorème d'Ampère qui ici s'écrit :

$$\overrightarrow{\text{rot}} H = \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad \text{ou encore} \quad \partial H_y / \partial z = ik D_x$$

sur l'épaisseur de la couche. On obtient ainsi :

$$H_y(\zeta_2) - H_y(\zeta_1) = ik \int_{\zeta_1}^{\zeta_2} D_x(z) dz,$$

expression que l'on peut arranger en :

$$H_y(\zeta_2) - H_y(\zeta_1) = \left( ik \int_{\zeta_1}^{\zeta_2} \Delta \bar{D}_x(z) dz \right) E_x^t + ik \int_{\zeta_1}^{\zeta_2} D_x^0(z) dz$$

<sup>6</sup>La première équation provient de  $\sin \theta_i = n \sin \theta_r$  avec  $\sin \theta_i = k_{//}/k$  et  $\sin \theta_t = k'_{//}/k'$ , la deuxième à partir de  $\cos \theta_t = k'_\perp/k'$  soit  $k'_\perp = \frac{\omega}{c} \sqrt{n^2 - \sin^2 \theta_t}$ .

où apparaît ainsi l'expression classique du champ de déplacement  $D_x^0(z)$  lorsque les effets locaux sont négligés, et la quantité  $\Delta\bar{D}_x(z) = (D_x(z) - D_x^0(z))/E_x^t$ . Prenant maintenant en compte l'expression classique  $D_x^0(z) = \varepsilon(z)E_x^t$  où  $\varepsilon(z)$  est la fonction diélectrique classique du milieu donné par (3.2), on obtient l'équation :

$$H_y(\zeta_2) - H_y(\zeta_1) = \left( ik \int_{\zeta_1}^{\zeta_2} \Delta\bar{D}_x(z) dz \right) E_x^t + ikE_x^t(\zeta_2\varepsilon - \zeta_1) \quad (3.15)$$

où comme précédemment nous avons noté  $\varepsilon^{\text{II}} \equiv \varepsilon$ . Bien évidemment pour  $\zeta_1 = \zeta_2 = 0$  on retrouve l'équation classique de continuité de la composante  $H_y$  à travers l'interface vide/matériau.

On peut maintenant substituer dans (3.15) les expressions asymptotiques des champs  $H_y(\zeta_2)$  et  $H_y(\zeta_1)$  données par les expressions (3.12) et (3.14), puis effectuer un développement limité des exponentielles au premier ordre ( $k_\perp\zeta \ll 1$ ) afin d'obtenir une équation en  $E_x^t$  :

$$E_x^t \left( \frac{k\varepsilon}{k'_\perp} - ik \int_{\zeta_1}^{\zeta_2} \Delta\bar{D}_x(z) dz \right) + ik(1 + r_p) = 0 \quad (3.16)$$

Nous pouvons, dans un deuxième temps, procéder de la même manière avec l'expression différentielle de la loi de Faraday :

$$\overrightarrow{\text{rot}}\vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial\vec{H}}{\partial t}$$

écrite sous la forme  $ikH_y = \partial E_x/\partial z - ik_{//}E_z$ , pour trouver une autre équation en  $E_x^t$  :

$$E_x^t \left( 1 + \frac{ik'^2_{//}}{k'_\perp} \int_{\zeta_1}^{\zeta_2} \Delta\bar{E}_z(z) dz \right) + ik_{//}(1 - r_p) = 0 \quad (3.17)$$

avec cette fois-ci  $\Delta\bar{E}_z(z) = (E_z(z) - E_z^0(z))/E_z^t$  et  $E_z^0(z) = \varepsilon(z)E_z^t$  est le champ macroscopique classique (sans localité ni couche de surface).

Les deux équations (3.16) et (3.17) peuvent formellement être résolues en  $r_p$ , soit :

$$r_p = \frac{\varepsilon k_\perp \left( 1 - \frac{ik'_\perp}{\varepsilon} \int \Delta\bar{D}_x dz \right) - k'_\perp \left( 1 + \frac{ik'^2_{//}}{k'_\perp} \int \Delta\bar{E}_z dz \right)}{\varepsilon k_\perp \left( 1 - \frac{ik'_\perp}{\varepsilon} \int \Delta\bar{D}_x dz \right) + k'_\perp \left( 1 + \frac{ik'^2_{//}}{k'_\perp} \int \Delta\bar{E}_z dz \right)} \quad (3.18)$$

où par souci de simplification nous avons une fois encore posé  $\varepsilon(\omega) = \varepsilon$  fonction diélectrique classique du matériau II. On a intérêt à écrire cette expression sous une forme plus proche de l'expression classique du coefficient  $r$  (voir (3.4) et (3.8))

$$r_p = \frac{\varepsilon\pi - \pi_t}{\varepsilon\pi + \pi_t} \quad (3.19)$$

où nous avons introduit les quantités effectives  $\pi = k_{\perp} (1 + ik'_{\perp} (\varepsilon - 1) d_{//}(\omega)/\varepsilon)$  et  $\pi_t = k'_{\perp} (1 + ik'^2_{//} (\varepsilon - 1) d_{\perp}(\omega)/k'_{\perp})$ . Les quantités :

$$\begin{cases} d_{//}(\omega) = \frac{1}{1-\varepsilon} \int_{\zeta_1}^{\zeta_2} \Delta \bar{D}_x(z) dz \\ d_{\perp}(\omega) = \frac{1}{\varepsilon-1} \int_{\zeta_1}^{\zeta_2} \Delta \bar{E}_z(z) dz \end{cases} \quad (3.20)$$

sont des grandeurs ayant la dimension de longueurs. D'après (3.20),  $d_{//}(\omega)$  est l'épaisseur sur laquelle la valeur de la composante parallèle de déplacement s'écarte de sa valeur classique (obtenue sans couche intermédiaire ni localité). De même  $d_{\perp}(\omega)$  est l'épaisseur sur laquelle la valeur de la composante verticale du champ électrique dévie de sa valeur classique. Il est par ailleurs possible de montrer que la longueur  $d_{\perp}(\omega)$  décrit la position moyenne dynamique de la densité de charges induites par la discontinuité de la composante normale du champ électrique alors que la longueur  $d_{//}(\omega)$  est liée à la densité de courants de surface induits.

Nous n'avons pas établi l'expression équivalente à (3.19) pour une polarisation  $s$ . Ceci est dû au fait qu'en polarisation  $s$  la discontinuité de champ électrique à l'interface n'existe pas. Les résultats de la théorie de Fresnel doivent donc être relativement valides. Notons cependant que sous incidence normale ( $\theta_i = 0$ ), on doit avoir  $r_p = r_s$  (on ne peut plus distinguer les composantes normales ou parallèles au plan d'incidence), ce qui donne :

$$r_p|_{\theta_i=0} = r_s|_{\theta_i=0} = \frac{k'_{\perp} - k_{\perp} - ik'^2_{\perp} (1 - \varepsilon) d_{//}(\omega)}{k'_{\perp} + k_{\perp} - ik'^2_{\perp} (1 - \varepsilon) d_{//}(\omega)} \quad (3.21)$$

On ne retrouve donc pas exactement les résultats de la théorie classique (où  $d_{//}(\omega) = d_{\perp}(\omega) = 0$ ). Nous reviendrons sur ce point au paragraphe suivant.

### 3.3.3 Discussion

#### 3.3.3.1 Relations de Fresnel et non localité

Les expressions ci-dessus, bien que relativement simples, sont d'un intérêt limité en l'absence de tout modèle pour le calcul de la fonction diélectrique classique  $\varepsilon$  qui apparaît dans toutes les expressions. Ce calcul est possible dans le cas d'un matériau métallique (considéré comme un Jellium parfait) pour lequel l'expression de la fonction diélectrique est connue. Moyennant certaines

autres approximations (par exemple un développement limité à l'ordre 4 en  $1/\omega$ ) il est possible de montrer [23] que pour des raisons de neutralité électrique la longueur  $d_{//}(\omega)$  est nulle. Dans ces conditions la réflectivité en polarisation  $p$  d'un Jellium parfait s'écrit :

$$r_p = \frac{\varepsilon(\omega)q_{\perp} - q'_{\perp} - iq'_{//}{}^2 [\varepsilon(\omega) - 1] d_{\perp}(\omega)}{\varepsilon(\omega)q_{\perp} + q'_{\perp} + iq'_{//}{}^2 [\varepsilon(\omega) - 1] d_{\perp}(\omega)} \quad (3.22)$$

Cette expression simple permet d'analyser l'influence de la non localité sur la détermination expérimentale de la fonction diélectrique d'un Jellium.

\* En polarisation  $s$  ( $\vec{E}$  perpendiculaire au plan d'incidence), la théorie de Fresnel est applicable. En effet, dans ce cas la composante  $E_{\perp}$  nulle n'induit plus de charges de surface et donc  $d_{\perp}(\omega)$  est nul. L'expression précédente (3.22) se ramène à l'expression usuelle déduite des relations de Fresnel. Ainsi, pour une surface métallique plane modélisée par un Jellium, les deux grandeurs corrigeant la théorie classique sont nulles. Notons que pour une surface non plane ou pour une surface plane en présence d'une adsorption étrangère, la longueur  $d_{//}(\omega)$  n'est plus nulle et la théorie classique doit être corrigée même en polarisation  $s$ .

\* En polarisation  $p$  ( $\vec{E}$  parallèle au plan d'incidence), l'utilisation de la théorie classique donne  $r_p = \frac{\varepsilon'(\omega)q_{\perp} - q'_{\perp}}{\varepsilon'(\omega)q_{\perp} + q'_{\perp}}$ , résultat différent de (3.22). La théorie de Fresnel n'est donc pas applicable.

### 3.3.3.2 Non localité et charge induite de surface

Considérons la transformée de Fourier en  $x, y$  de la relation de Maxwell  $\text{div} \vec{D} = 0$  :

$$i\vec{k}_{//} \cdot \vec{D}_x(k_{//}, z, \omega) + \frac{d}{dz} \vec{D}_z(k_{//}, z, \omega) = 0$$

dans laquelle on substitue la relation de constitution (3.10). Dans la limite des grandes longueurs d'onde ( $\vec{k}_{//} \rightarrow 0$ ), on obtient alors l'équation :

$$\frac{d}{dz} \int \varepsilon_{zz}(0, z, z', \omega) E_z(0, z', \omega) dz' = 0$$

ou en intégrant :

$$\int \varepsilon_{zz}(0, z, z', \omega) E_z(0, z', \omega) dz' = E_z \quad (3.23a)$$

où  $E_z$  est le champ classique dans le vide loin de la surface. Lorsque la fonction diélectrique est connue, l'équation intégrale (3.23a) peut être résolue numériquement<sup>7</sup>.

---

<sup>7</sup>Notons que le champ ainsi obtenu n'est pas modifié si on lui ajoute une solution de l'équation :

$$\int \varepsilon_{zz}(0, z, z', \omega) E_z(0, z', \omega) dz' = 0 \quad (3.23b)$$

définissant la condition d'existence d'un plasmon. Nous reviendrons sur la notion de plasmons au paragraphe IV.

Pour un métal, les principales caractéristiques de la réponse de la surface à une excitation lumineuse peuvent être déduites de l'étude du modèle du Jellium pour lequel la fonction diélectrique  $\varepsilon_{zz}(0, z, z', \omega)$  est calculable. Dans ce modèle, où le métal est considéré comme un gaz d'électrons semi-infini, les électrons mobiles répondent à l'excitation en induisant une modification de la densité de charges électroniques. On peut montrer que cette charge induite est composée de deux parties. La première est une étroite mais intense distribution de charges induites localisée dans la région de surface remplaçant la distribution de Dirac (non physique) de la théorie locale classique. La deuxième contribution est composée d'oscillations amorties de la densité de charges s'étendant dans le volume. Ces oscillations sont analogues à des oscillations de Friedel (mais dynamiques) et reflètent les efforts du gaz d'électrons (Jellium) pour atténuer les effets du champ extérieur variable (voir figure 3.5). Ces oscillations de charge créent à leur tour un champ variable. La valeur du champ microscopique local et de la densité de charges induites ne peuvent donc être obtenues que par des calculs auto-cohérents (*self-consistent*).

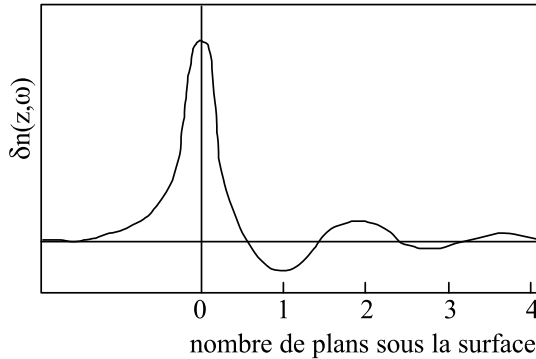


FIG. 3.5 – Oscillations de charge à la surface d'un Jellium (figure d'après [26]).

### 3.3.4 Calcul de la fonction diélectrique

Les résultats ci-dessus concernant le calcul du coefficient de réflexion par une surface nous ont simplement permis de mettre en évidence les différences entre la théorie macroscopique de Maxwell et la théorie microscopique sans passer par l'épineux problème du calcul de la fonction diélectrique d'un matériau possédant une surface. Il est cependant évident que tout calcul quantitatif nécessite la détermination du tenseur diélectrique anisotrope, inhomogène et non local (voir par exemple [27]). De tels calculs sortent largement du cadre fixé à cet ouvrage et font appel à des calculs de structure électronique de surface. Nous donnons sur la figure 3.6 un exemple de détermination de fonction diélectrique dans le cas du silicium (111). La courbe en trait plein correspond

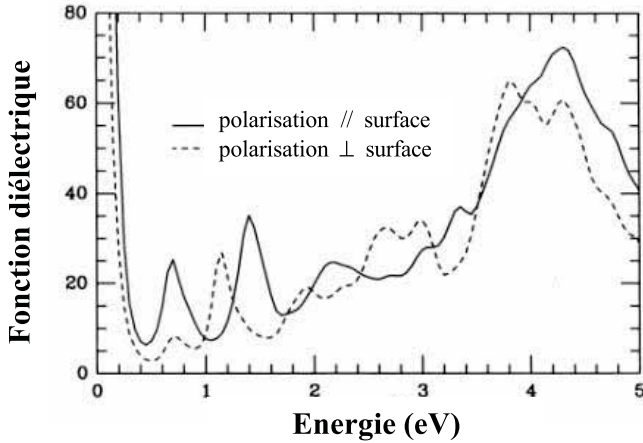


FIG. 3.6 – Exemple de calcul de fonction diélectrique dans deux états de polarisation (d’après [28]).

à un calcul effectué avec une polarisation parallèle à la surface, la courbe en pointillé avec une polarisation perpendiculaire à la surface.

Cependant comme dans le modèle approché précédent, on trouve que la prise en compte de la rupture de symétrie de translation à la surface entraîne une modification du coefficient de réflexion, par rapport à la théorie de Fresnel, aussi bien en polarisation  $s$  qu’en polarisation  $p$ . Les expressions de ces coefficients sont complexes et ne peuvent être calculées que par des méthodes auto-cohérentes (*self-consistantes*).

## 3.4 Plasmons de surface

### 3.4.1 Approche classique

Soit un matériau (II) de constante diélectrique relative  $\varepsilon$  plongé dans le vide (I). On irradie ce matériau (voir figure 3.1) avec une onde de la forme  $\vec{E} = \vec{E}_0 e^{i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)}$  avec  $\vec{k}$  vecteur d’onde de composantes  $(k_{//}, 0, k_{\perp})$ . L’équation de propagation classique s’écrit :

$$- (k^I)^2 + \omega^2 \varepsilon_0 \mu_0 = 0 \quad \text{dans le vide} \quad (3.24)$$

$$- (k^{II})^2 + \omega^2 \varepsilon_0 \mu_0 \varepsilon_r = 0 \quad \text{dans le matériau} \quad (3.25)$$

où  $k^i$  avec  $i = \text{I ou II}$  est le vecteur d’onde dans le milieu  $i$ . Ces deux équations doivent être résolues en tenant compte des conditions aux limites classiques valables à l’interface (supposée homogène). Ainsi :

(i) la continuité de la composante tangentielle du champ électrique impose :

$$E^I \frac{k_{\perp}^I}{k^I} = E^{II} \frac{k_{\perp}^{II}}{k^{II}} \quad (3.26)$$

(ii) la continuité de la composante tangentielle de l'excitation magnétique  $\omega\mu\vec{H}^i = \vec{k}^i \wedge \vec{E}^i$  (avec  $i = I$  ou  $II$ ) impose :

$$k^I E^I = k^{II} E^{II} \quad (3.27)$$

(iii) l'homogénéité de la surface implique la continuité des champs en tout point du plan de surface ( $xOy$ ) soit :

$$k_{//}^I = k_{//}^{II} \quad (3.28)$$

L'ensemble des équations (3.24) à (3.28) conduit aux expressions suivantes des composantes du vecteur d'onde (en notant que  $\varepsilon_0\mu_0 = 1/c^2$ ) :

$$\left\{ \begin{array}{l} k_{//}^2 = \left(k_{//}^I\right)^2 = \left(k_{//}^{II}\right)^2 = \frac{\omega^2}{c^2} \frac{\varepsilon_r}{\varepsilon_r + 1} \\ \left(k_{\perp}^I\right)^2 = \frac{\omega^2}{c^2} \frac{1}{\varepsilon_r + 1} \\ \left(k_{\perp}^{II}\right)^2 = \frac{\omega^2}{c^2} \frac{\varepsilon_r^2}{\varepsilon_r + 1} \end{array} \right. \quad (3.29)$$

Supposons que le comportement des électrons dans le matériau II puisse être décrit par un gaz d'électrons libres. La fonction diélectrique classique d'un gaz de plasma est donnée par  $\varepsilon_r = 1 - \omega_p^2/\omega^2$  où  $\omega_p$  est la pulsation propre du gaz d'électrons appelée fréquence plasma. Cette fréquence plasma représente la fréquence au-dessus de laquelle des ondes électromagnétiques transverses peuvent se propager dans le plasma ; elle est donnée par la solution de l'équation  $\varepsilon_r(\omega) = 0$  dont l'équation (3.23b) est une généralisation lorsque l'hypothèse classique de localité est abandonnée. Plus précisément, une oscillation de plasma est une excitation collective longitudinale du gaz d'électrons. Une oscillation de plasma quantifiée est appelée plasmon (ici de volume). Injectant l'expression de  $\varepsilon_r(\omega)$  obtenue pour un plasma d'électrons dans les expressions (3.29), on obtient :

$$\left\{ \begin{array}{l} k_{//}^2 = \left(k_{//}^I\right)^2 = \left(k_{//}^{II}\right)^2 = \frac{\omega^2}{c^2} \frac{1 - (\omega_p/\omega)^2}{2 - (\omega_p/\omega)^2} \\ \left(k_{\perp}^I\right)^2 = \frac{\omega^2}{c^2} \frac{[1 - (\omega_p/\omega)^2]^2}{2 - (\omega_p/\omega)^2} \\ \left(k_{\perp}^{II}\right)^2 = \frac{\omega^2}{c^2} \frac{\varepsilon^2}{2 - (\omega_p/\omega)^2} \end{array} \right. \quad (3.30)$$



Il est alors aisé de discuter des propriétés de propagation de l'onde électromagnétique en fonction de sa pulsation :

\* Lorsque  $0 < \omega < \omega_p/\sqrt{2}$  les composantes horizontales de  $k$  sont réelles (l'onde se propage donc parallèlement à la surface) alors que ses composantes verticales sont des imaginaires purs (l'amplitude de l'onde varie comme une exponentielle négative de  $z$  et est donc évanescente dans le matériau (voir [29])). Ainsi, dans ce domaine de fréquence, l'onde ne peut se propager qu'à la surface du matériau. La fréquence critique  $\omega_s = \omega_p/\sqrt{2}$  correspond donc à la fréquence de coupure en dessous de laquelle peut se propager une onde de surface. Comme pour le volume où  $\omega_p$  correspond à l'excitation d'oscillations collectives du gaz,  $\omega_s$  correspond donc à l'excitation d'oscillations collectives de surface du gaz d'électrons. On parle alors de plasmons de surface. Dans l'approche classique locale, l'énergie d'un plasmon de surface  $\hbar\omega_s$  est donc  $\sqrt{2}$  fois plus faible que l'énergie d'un plasmon de volume  $\hbar\omega$ .

\* Lorsque  $\omega_p/\sqrt{2} < \omega < \omega_p$ , les composantes horizontales de  $k$  sont imaginaires alors que les composantes verticales sont réelles. Les ondes se propagent donc sans atténuation selon la verticale, mais aucune propagation n'est possible dans le plan de surface.

\* Lorsque  $\omega > \omega_p$ , toutes les composantes des vecteurs d'onde sont réelles. On est en fait dans la zone de transparence du plasma.

Sur la figure 3.7 est reportée la courbe de dispersion  $\omega = f(k_{//})$  dans le matériau. L'effet principal est la mise en évidence d'une bande interdite de pulsation à l'intérieur de laquelle la composante parallèle à la surface du vecteur d'onde est imaginaire (pas de propagation d'onde de surface). Ce gap provient en fait d'un couplage entre les oscillations de plasmons (décrit par les zéros de la fonction diélectrique) et l'onde d'excitation. De ce fait, on préfère parfois parler de plasmons-polaritons. Les plasmons de surface peuvent être excités en excitant la surface à travers un prisme dans des conditions de

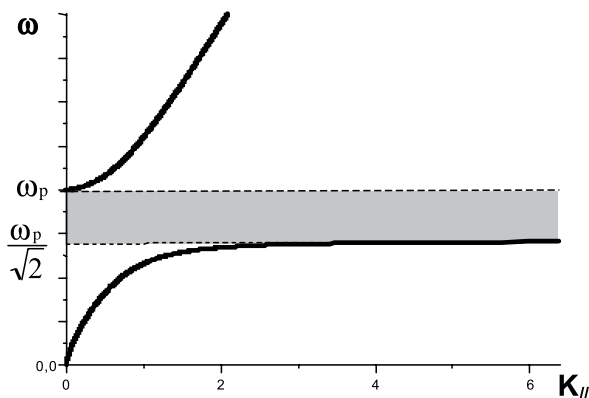


FIG. 3.7 – Courbe de dispersion de surface. Noter la bande interdite de pulsation.

réflexion totale (voir par exemple [30]). Dans ce cas, il est facile de montrer (voir exercice II) qu'une onde peut se propager à la surface du matériau (voir figure 3.8).

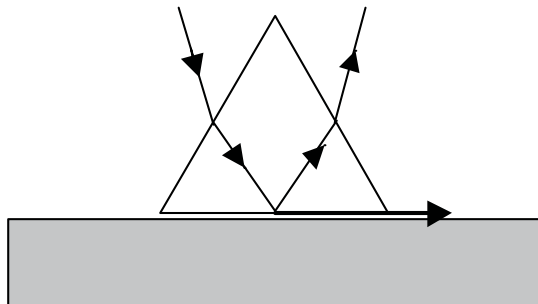


FIG. 3.8 – Excitation d'une onde de surface par le biais d'un prisme en réflexion totale (prisme d'Otto [30]).

### 3.4.2 Au-delà de l'approche classique

Nous avons vu que les effets de champ locaux ne pouvaient pas être négligés. On peut donc s'intéresser à la prise en compte de ces effets sur les plasmons de surface. Dans le cas d'un modèle du Jellium, et dans la limite des grandes longueurs d'onde, on peut montrer que la pulsation d'une onde de surface est donnée par  $\omega^2 = \omega_s^2 [1 + k_{//} (d_{\perp}(\omega_s) - d_{//}(\omega_s))]$ . L'effet reste donc faible pour de grandes longueurs d'onde.

# Chapitre 4

## Composition chimique de surface d'un alliage

### 4.1 Phénomène de ségrégation

Examinons un matériau composé, comportant donc plusieurs constituants et considérons plus particulièrement un alliage caractérisé par une certaine concentration volumique de chacun de ses éléments. L'existence d'une surface ou d'une interface implique des variations locales d'énergie de liaison et/ou d'environnement local. De plus, l'état d'équilibre chimique caractérisé par l'égalité des potentiels chimiques de chacun des constituants impliquera des variations de concentration en surface par rapport au volume. Une telle situation dans laquelle les concentrations volumiques évoluent en approchant de la surface, est appelée phénomène de ségrégation superficielle. On peut bien évidemment essayer de mieux identifier les moteurs élémentaires d'une telle ségrégation d'équilibre<sup>1</sup>. Certains moteurs semblent naturels, il s'agit tout d'abord de l'énergie de surface (l'espèce dont l'énergie de surface est la plus faible remontera en surface pour minimiser l'énergie totale de surface), de la métallurgie de l'alliage c'est-à-dire de sa tendance naturelle à former une solution solide ou au contraire de sa tendance à la démixtion (séparation de la solution condensée en plusieurs solutions condensées de compositions homogènes différentes), voire même d'un effet de taille (les atomes les plus gros ayant par exemple tendance à aller à la surface).

L'étude détaillée des phénomènes de ségrégation d'équilibre est pour le moins délicate. Il est cependant possible d'utiliser un modèle de solution

---

<sup>1</sup>On distingue habituellement la ségrégation d'équilibre à laquelle nous nous intéressons ici de la ségrégation dynamique due à la cinétique de croissance et dépendant étroitement des valeurs relatives du flux incident de l'espèce  $i$  et du flux d'échange par diffusion (de volume ou de surface) entre les espèces  $i$  et  $j$ .

régulière<sup>2</sup> pour décrire les solutions solides en volume et à l'interface. On suppose également que la mise en équilibre du système ne met en jeu que des échanges atome par atome entre le volume et la surface (pas d'atomes dans le vide). C'est ce que nous allons faire dans le cas d'un alliage binaire  $A_xB_{1-x}$ , pour lequel nous calculerons le rapport des concentrations en surface et en volume de A et B en fonction des paramètres du problème.

## 4.2 Description élémentaire de la ségrégation de surface

Le modèle est celui utilisé en physico-chimie des alliages [31] pour étudier la stabilité d'un alliage binaire (ordre, désordre, démixtion). Seules les interactions entre premiers voisins sont prises en compte et décrites dans un modèle de champ moyen (ou dit de Bragg-Williams [32]). Ceci signifie en particulier que la distribution des espèces sur les sites du réseau est aléatoire (ceci sera d'autant plus acceptable que l'on considèrera une solution diluée). Nous travaillerons à  $T$  et  $V$  constants. Dans ce cas de figure, le potentiel thermodynamique est l'énergie libre  $F = U - TS$ . Les concentrations d'équilibre seront donc obtenues en minimisant l'énergie libre. À cette fin, nous procéderons en trois temps. Dans un premier temps, nous établirons les conditions d'équilibre par le biais de la méthode des multiplicateurs de Lagrange. Dans un second temps, nous établirons l'expression de l'énergie libre, afin dans un troisième temps de rechercher les concentrations d'équilibre en surface.

### 4.2.1 Minimisation de l'énergie libre

Calculons dans un premier temps la différentielle de l'énergie libre du système total constitué de  $P$  plans de concentrations  $x_k$  d'atomes A pour le plan  $k$  (chaque plan contient  $N$  atomes) :

$$dF = -SdT - PdV + \sum_i \mu_i dN_i$$

avec  $\sum_{i \text{ atomes}} \mu_i dN_i = \sum_{k \text{ plans}} (\mu_A dN_A + \mu_B dN_B)$

soit en introduisant la concentration  $x_k$  en atomes A sur chaque plan  $k$  :

$$\sum_i \mu_i dN_i = \sum_k \{ \mu_A d(Nx_k) + \mu_B d[N(1-x_k)] \} = \sum_k N(\mu_A - \mu_B) dx_k$$

d'où

$$\left( \frac{\partial F}{\partial x_k} \right)_{T,V} = N(\mu_A - \mu_B) \quad (4.1)$$

---

<sup>2</sup>On appelle solution régulière une solution binaire dont l'enthalpie libre d'excès de mélange est proportionnelle aux concentrations. Elle peut donc s'écrire sous la forme  $\Delta G_{\text{mel}} = \alpha x_1 x_2$ .

La connaissance de  $F$  en fonction des  $x_k$  permet donc d'obtenir l'équation d'état du système. Notons que, bien que l'on travaille à  $T$  et  $V$  constants, les différentielles de  $F$  par rapport aux  $x_k$  ne sont pas nulles. Cette contradiction apparente vient du fait que tous les  $x_k$  ne sont pas indépendants (les dérivées partielles d'une différentielle nulle ne sont nulles que si tous les  $dx_i$  sont indépendants). En effet, on travaille à nombre total d'atomes A et B constants, donc si un atome A quitte un plan  $k$  pour aller par exemple dans le plan  $k + 1$ , on gagne un atome de A dans le plan  $k + 1$  mais donc nécessairement on perd un atome A dans le plan  $k$ . Le fait que les variations  $dx_k$  ne sont pas indépendantes peut être simplement traduit par la contrainte du nombre d'atomes total constant que l'on peut exprimer sous la forme :

$$K(x_k) = N \sum_{k=1}^p x_k = \text{constante}$$

Une manière élégante, et bien connue en mathématiques, de tenir compte de contraintes dans un problème de minimisation (voir première partie et [33] par exemple) consiste à introduire des multiplicateurs de Lagrange (ici un multiplicateur noté  $\eta$ ) et de résoudre l'équation :

$$\frac{\partial F}{\partial x_k} + \eta \frac{\partial K}{\partial x_k} = 0 \quad (4.2)$$

pour une valeur de  $\eta$  choisie. La signification physique du multiplicateur de Lagrange est généralement déterminée *a posteriori*. Dans ce cas, d'après la définition du potentiel chimique, si on enlève un atome de B pour le remplacer par A, on a en utilisant (4.1) et (4.2) :

$$\frac{\partial F}{\partial x_k} = -\eta N = N(\mu_A - \mu_B) = N\Delta\mu \quad \text{car} \quad \frac{\partial F}{\partial c_k} = (\mu_A - \mu_B) = \frac{\partial F}{N\partial x_k}$$

Ainsi, comparant cette expression avec (4.2), il est aisé de voir que le multiplicateur de Lagrange  $\eta$  est en fait la différence de potentiel chimique entre A et B.

### 4.2.2 Expression de l'énergie libre

Il nous reste donc à calculer  $F$ , c'est-à-dire les différentes contributions énergétiques  $U$  et entropiques  $S$ .

Pour le calcul de l'énergie interne, nous utiliserons un modèle de champ moyen ne prenant en compte que les interactions entre premiers voisins (modèle de Bragg-Williams [32]). À cette fin nous noterons  $\omega_{AA}$ ,  $\omega_{BB}$ , et  $\omega_{AB}$  les énergies potentielles<sup>3</sup> de paires des liaisons AA, BB et AB,  $N$  le nombre de

---

<sup>3</sup>Noter que les énergies potentielles ainsi définies sont de signe opposé aux énergies de liaison définies dans la première partie :  $\omega_{ij} = -\Phi_{ij}$ .

particules dans un plan atomique parallèle à la surface. L'énergie interne du système s'écrit ainsi :

$$U = N_{AA}\omega_{AA} + N_{AB}\omega_{AB} + N_{BB}\omega_{BB} \quad (4.3)$$

où les  $N_i$  sont le nombre de paires AA, BB et AB dans l'alliage. Le nombre de paires AA est égal au nombre de sites  $N$ , multiplié par la probabilité que le site soit occupé par A,  $x$ , multiplié par le nombre de voisins sur un site,  $z$ , multiplié par la probabilité qu'un site voisin soit occupé par A,  $x$ . Le tout est à diviser par deux pour éviter de compter deux fois les mêmes paires. En appliquant le même raisonnement sur le nombre de paires BB et AB, on obtient :

$$U = Nz \left( \frac{x^2}{2}\omega_{AA} + \frac{(1-x)^2}{2}\omega_{BB} + x(1-x)\omega_{AB} \right) \quad (4.4)$$

qui devient, en introduisant le coefficient  $\lambda$ , appelé coefficient de mélange :

$$\lambda = \omega_{AB} - (\omega_{AA} + \omega_{BB})/2 \quad (4.5)$$

$$U = Nz \left( -\lambda x^2 + x \left( \lambda + \frac{\omega_{AA} - \omega_{BB}}{2} \right) + \frac{\omega_{BB}}{2} \right) \quad (4.6)$$

Notons que le coefficient de mélange traduit la préférence du système à former des paires AB ou non. Nous reviendrons sur ce point plus tard.

L'entropie à 0 K s'obtient en dénombrant le nombre d'arrangements possibles  $W$  de  $Nx$  atomes de A sur  $N$  sites :

$$S(0) = k \log W = k \log C_N^{Nx} = -Nk [x \log x + (1-x) \log (1-x)] \quad (4.7)$$

Dans la suite nous confondrons l'entropie à température  $T$  avec celle calculée à température nulle<sup>4</sup>.

L'énergie totale du système volume + surface s'écrit ainsi :

$$F(x, T) = \sum_{k=1}^p U(x_k) - TS(x_k)$$

### 4.2.3 Calcul des concentrations d'équilibre

La condition de minimisation, en tenant compte de la contrainte du nombre d'atomes A et B constant dans tout le système (voir 4.2.1), conduit au système d'équations suivant pour chaque plan  $k$  :

$$\frac{1}{N} \left( \frac{\partial U}{\partial x_k} \right)_T + kT \log \left( \frac{x_k}{1-x_k} \right) = \Delta\mu \quad (4.8)$$

---

<sup>4</sup>Ceci revient à négliger des termes en  $\int_0^T \frac{c_p}{T} dT$  où  $C_p$  est une capacité calorifique, mais l'écart ne devient significatif que pour des températures élevées ou aux alentours d'une transition de phase.

Par souci de simplification on considérera que la concentration volumique n'est modifiée que dans l'ultime plan de surface<sup>5</sup> (hypothèse justifiée puisque on ne prend en compte que les liaisons entre premiers voisins). On définit ainsi  $x_v$  la concentration de A en volume et  $x_s$  la concentration de A en surface,  $z_v$  le nombre de voisins en volume et  $z_s$  le nombre de voisins en surface. Les relations précédentes sur les  $x_k$  se réduisent à deux relations, une pour le volume et une pour la surface :

$$\Delta\mu = \frac{1}{N} \left( \frac{\partial U}{\partial x_s} \right)_T + kT \log \left( \frac{x_s}{1-x_s} \right) = \frac{1}{N} \left( \frac{\partial U}{\partial x_v} \right)_T + kT \log \left( \frac{x_v}{1-x_v} \right)$$

ce qui permet d'écrire :

$$\begin{aligned} \frac{x_s}{1-x_s} &= \frac{x_v}{1-x_v} \exp \frac{1}{NkT} \left( \frac{\partial U_v}{\partial x_v} - \frac{\partial U_s}{\partial x_s} \right) \quad \text{et} \\ \frac{1}{N} \left( \frac{\partial U_v}{\partial x_v} - \frac{\partial U_s}{\partial x_s} \right) &= z_v \left( -2\lambda x_v + \lambda + \frac{\omega_{AA} - \omega_{BB}}{2} \right) \\ &\quad - z_s \left( -2\lambda x_s + \lambda + \frac{\omega_{AA} - \omega_{BB}}{2} \right) \\ &= \frac{1}{2} (z_v - z_s) (\omega_{AA} - \omega_{BB}) + \lambda [(2x_s - 1) z_s - (2x_v - 1) z_v] \end{aligned}$$

or  $z_m = z_v - z_s$  est le nombre de liaisons en moins en surface par rapport au volume. Si  $a^2$  est l'aire de la surface, on peut définir, dans ce modèle proches voisins, les énergies de surface à température nulle par les expressions :

$$\gamma_A^0 = -\frac{z_m \omega_{AA}}{2a^2}, \quad \text{et} \quad \gamma_B^0 = -\frac{z_m \omega_{BB}}{2a^2},$$

expressions dans laquelle nous avons introduit un signe négatif pour tenir compte de la note 3 (c'est-à-dire du fait que  $\omega_{AA} < 0$  alors que bien évidemment  $\gamma > 0$ ) et où nous avons supposé que les aires occupées par les deux atomes A et B étaient identiques. Finalement, en remarquant que  $2x_s - 1 = x_s - (1 - x_s) = x_s^A - x_s^B$ , et en posant  $\beta = 1/kT$ , nous obtenons la relation entre les concentrations d'équilibre suivante :

$$\frac{x_s^A}{x_s^B} = \frac{x_v^A}{x_v^B} \exp \left\{ \beta [(\gamma_B^0 - \gamma_A^0) a^2 + \lambda [(x_s^A - x_s^B)] z_s - (x_v^A - x_v^B) z_v] \right\} \quad (4.9)$$

### 4.3 Discussion

Dans ce modèle simple, nous voyons clairement apparaître deux moteurs à la ségrégation de surface. Le premier moteur correspond au premier terme de l'exponentielle de (4.9). Il traduit le fait que la surface tend à s'enrichir

<sup>5</sup>Une hypothèse moins restrictive est étudiée en exercice V.

en l'élément ayant l'énergie de surface la plus faible. Ceci n'est cependant vrai que si le second terme proportionnel à  $\lambda$  (et donc si l'excès d'énergie des liaisons chimiques entre l'élément A, l'élément B, et l'alliage AB (4.5)) est nul.

L'équation (4.9) n'étant pas une équation explicite, il est plus facile de la discuter dans le cas particulier des alliages dilués  $x_{s,v}^A \ll 1$  et  $x_{s,v}^B \approx 1$  où elle donne l'équation :

$$\frac{x_s^A}{x_v^A} = \exp \beta [(\gamma_B^0 - \gamma_A^0) a^2 + z_m \lambda]$$

Notons que de façon symétrique, pour un alliage tel que  $x_{s,v}^B \ll 1$  et  $x_{s,v}^A \approx 1$ , on obtient :

$$\frac{x_s^B}{x_v^B} = \exp \beta [(\gamma_A^0 - \gamma_B^0) a^2 + z_m \lambda]$$

Ainsi, aux deux extrêmes de composition, c'est bien l'élément ayant la plus petite énergie de surface qui, pour  $\lambda = 0$ , enrichit la surface (ségrégation superficielle). Lorsque  $\lambda > 0$ , c'est-à-dire lorsqu'il est plus favorable de créer des liaisons AA et BB que AB (voir (4.5)), le phénomène de ségrégation de surface est renforcé par la tendance à la démixtion du système. En revanche pour  $\lambda < 0$ , c'est-à-dire lorsqu'il est plus favorable de former des liaisons AB que AA ou BB, le phénomène de ségrégation de surface est atténué par la tendance naturelle du système au mélange<sup>6</sup>. Dans ce cas, le comportement général est difficile à prévoir.

On peut toutefois prévoir l'influence des interactions en traçant, en fonction de  $\lambda/kT$ , les isothermes de ségrégation, c'est-à-dire l'ensemble des couples  $(x_s^A, x_v^A)$  à la température de ségrégation. Dans une représentation normalisée à  $x_v^A = 1$ , on obtient des courbes analogues aux isothermes de Fowler-Guggenheim que nous décrivons dans la partie consacrée aux isothermes d'adsorption (voir partie 5). Lorsque les interactions préférentielles sont favorables à des liaisons AB, les isothermes sont d'autant plus allongées que la tendance à la ségrégation est importante. Lorsque les interactions sont favorables à des liaisons entre atomes de même espèce, l'isotherme présente une marche. Pour  $\lambda = 0$  l'isotherme est analogue à une isotherme de Langmuir (voir partie 5) (pour une revue voir [34]). Il est important de noter que cette analogie entre adsorption et ségrégation n'est pas fortuite puisque le modèle utilisé dans tout le traitement de la ségrégation est équivalent à une adsorption à la surface depuis l'intérieur du cristal à partir d'une solution solide. On peut d'ailleurs dans ce cas calculer la variation d'énergie de surface due à l'adsorption (ici ségrégation) à partir de l'isotherme de Gibbs (voir première partie + exercices correspondants).

Soulignons finalement que les simplifications dues au modèle nous empêchent toute description d'un certain nombre d'éléments importants qui

---

<sup>6</sup>N'oublions pas qu'il y a plus de voisins en volume qu'en surface, donc s'il est plus favorable de créer des liaisons AB, il faut que A migre vers le volume !



peuvent aussi être la cause d'un phénomène de ségrégation. Nous en distinguerons quatre :

- (i) Prise en compte des effets de taille : lorsque les atomes A et B ont des tailles différentes, l'incorporation d'un atome supplémentaire de A dans une couche de B (ou le contraire) induit des tensions élastiques locales qui n'ont pas été discutées ici. Dans le cas le plus général, le terme entre crochet de l'expression précédente de  $x_s^A/x_s^B$  doit donc contenir un terme élastique dépendant de la différence de taille atomique entre les deux espèces. Bien qu'il soit délicat d'obtenir une expression générale de cette contribution élastique (plusieurs expressions existent dans la littérature), on peut retenir que globalement, dans le cadre de l'élasticité volumique linéaire et en l'absence de toute contrainte de surface, le terme d'énergie élastique tend à favoriser la ségrégation des gros atomes en surface où l'énergie élastique ainsi emmagasinée peut être partiellement relaxée par la modification de la morphologie de surface (apparition de bosses ou de creux). Soulignons cependant que l'énergie élastique emmagasinée et donc son effet sur la ségrégation, dépend en grande partie des conditions de cohérence de réseau entre la surface et le substrat sous-jacent (voir partie 6) (voir par exemple [35, 36]).
- (ii) Prise en compte des plans sous-jacents : nous avons dans notre modèle uniquement considéré la ségrégation dans le dernier plan de surface (tous les autres plans ayant la composition du volume). Il ne peut pas en être réellement ainsi puisque, au sens de Gibbs, la composition doit continûment évoluer depuis le volume jusqu'à la surface. Il est donc nécessaire de construire des modèles à plusieurs plans (interaction entre les plans) conduisant *ad minima* à des isothermes de ségrégation dont la concentration d'équilibre varie de plans en plans (voir par exemple [37, 38] et exercice V).
- (iii) Au-delà de l'approximation de champ moyen : dans le cadre de ce modèle de champ moyen et de solution régulière, la formation de phases particulières de surface est interdite. Il existe cependant des cas où la ségrégation de surface conduit à la formation d'îlots 2D de surface de composition différentes (voir par exemple [38]).
- (iv) Prise en compte de la spécificité cristalline : le traitement que nous avons donné de la ségrégation serait le même pour un liquide. En d'autres mots, la structure cristalline n'a pas été prise en compte. C'est notamment le cas de la stabilité de la face considérée. La ségrégation de surface peut par abaissement de l'énergie de surface déstabiliser la face (voir paragraphe stabilité d'une face cristalline).

## Bibliographie

- [1] M. Born, Th. von Karman Physik Z. **13**, 297 (1912) ; **14**, 15 (1913)
- [2] M. Born, K. Huang, *Dynamical theory of crystal lattices*, Oxford University Press, Oxford 1988 (Édition originale, 1954)
- [3] R. Allen, G. Alldredge, F de Wette, Phys. Rev. B **4**, 1661 (1971)
- [4] G. Tréglia, M.C. Desjonquères, J. Phys. **46**, 987 (1985)
- [5] A. Sommerfeld, Z. Physik **47**, 1 (1928)
- [6] N. Ashcroft, D. Mermin, *Solid State Physic*, Saunders College Philadelphia, 1976
- [7] C. Kittel, *Physique de l'état solide*, Dunod Université, Bordas, Paris, 1983
- [8] J. Singleton, *Band theory and electronic properties of solids*, Oxford Master Series in Condensed Matter Physics, Oxford University Press, 2001
- [9] N. Lang, W. Kohn, Phys. Rev. B **1**, 4555 (1970) ; **3**, 1215 (1971)
- [10] L. Lapena, P. Müller, G. Quentel, H. Guesmi, G. Tréglia, Appl. Surf. Sci. **212-213**, 715 (2003)
- [11] Voir *Magnétisme*, Tomes I et II, édité par E. du Trémolet de Lacheisserie, Presse Universitaire de Grenoble (1999)
- [12] H. Dreyssé, C. Demangeat, Surf. Sci. Rep. **28**, 65 (1997)
- [13] M. Respaud, J.M. Broto, H. Rakoto, A.R. Fert, L. Thomas, B. Barbara, M. Verelst, E. Snoeck, P. Lecante, A. Mosset, Phys. Rev. B **57**, 2925 (1998)
- [14] M. Tischer, O. Hjorstam, D. Arvanitis, J. Hunter Dunn, F. May, K. Baberschke, J. Trygg, J.M. Wills, B. Johansson, O. Eriksson, Phys. Rev. Lett. **75**, 1602 (1995)
- [15] Voir étude bibliographique dans S. Andrieu, C. Chatelain, M. Lemine, B. Berche, Ph. Bauer, Phys. Rev. Lett. **86**, 3883 (2001)
- [16] K. Binder *Critical Behaviour at Surfaces in Phase Transitions and Critical Phenomena*, édité par C. Domb, J.L. Lebowitz, Academic Press London, 1983, pp. 1-144
- [17] F. Wooten, *Optical properties of solids* Academic Press Inc, New York, 1972
- [18] L. Ward, *The optical constant of bulk materials and film*, Adam Hilger series on optics and electronics, Bristol and Philadelphia, 1988
- [19] D. Drude, Ann. Phys. JETP **3**, 126 (1891)
- [20] C. Bouhet, Ann. Phys. 10<sup>e</sup> série **15**, 5 (1931)
- [21] C. Strachan, Proc. Cambridge Phil. Soc. **29**, 116 (1933)
- [22] D. Sivukhin, Sov. Phys. JETP **3**, 269 (1956)
- [23] P. Apell, A. Ljungbert, S. Lundqvist, Physica Scripta **30**, 367 (1984)
- [24] P. Feibelman, Progress Surf. Sci. **12**, 287 (1982)
- [25] P. Apell, Physica scripta **24**, 795 (1981)
- [26] W. Hanke, C. Wu, in *Transition Metals*, édité par Lee, Perz and Fawcett, Bristol, Institute of Physics 1977, 337
- [27] R. del Sole, Solid State Comm. **37**, 537 (1981)

- [28] C. Noguez, A. Shkrebtii, R. del Sole, Surf. Sci. **318**, 342 (1994)
- [29] G. Bootsma, F. Meyer, Surf. Sci. **13**, 110 (1969) ; Surf. Sci. **14**, 52 (1969)
- [30] F. Abeles, J. Phys. **38**, C5 (1977)
- [31] P. Rudman, *Thermodynamic analysis and synthesis of phase diagrams I. Advances in materials research*, Interscience, New York (1969), Vol. II
- [32] W. Bragg, E. Williams, Proc. Roy. Soc. A **145**, 699 (1934)
- [33] A.R. Forsyth, *Calculus of variations*, Dover, New York, 1960
- [34] J. Cabané, F. Cabané, *Equilibrium segregation in interfaces in Interface segregation and related processes in materials*, édité par J. Novotny, Trans. Techn. Pub. (1991) pp. 1-160
- [35] P. Wynblatt, R. Ku, Surf. Sci. **65**, 511 (1977)
- [36] M. Schmid, W. Hofer, P. Varga, P. Stolze, K. Jacobsen, J. Norskov, Phys. Rev. B **51**, 10937 (1995)
- [37] A. Saul, B. Legrand, G. Tréglia, Phys. Rev. B **50** (1994) 1912 et Surf. Sci. **331-333**, 805 (1995)
- [38] J.M. Roussel, A. Saul, G. Tréglia, B. Legrand, Phys. Rev. B **55**, 10931 (1997) ; **60**, 13890 (1999)



# Problèmes et exercices

## I. Propriétés thermiques de surface \*\*

On utilise le modèle d'Einstein dans lequel chaque atome est considéré comme un oscillateur harmonique de fréquence  $\omega$  et d'énergie  $(n_1 + n_2 + n_3 + 3/2)\hbar\omega$  où les  $n_i$  sont des nombres quantiques positifs. Tous les oscillateurs vibrent à la même fréquence.

**I/** Montrer que la fonction de partition d'un atome peut s'écrire sous la forme :

$$Z = \left[ \frac{\exp(-\hbar\omega/2kT)}{1 - \exp(-\hbar\omega/kT)} \right]^3$$

**II/** En déduire les expressions de l'énergie libre  $F(\omega)$ , l'entropie  $S(\omega)$ , l'énergie interne  $U(\omega)$  et la capacité calorifique à volume constant  $C_V(\omega) = \frac{\partial U}{\partial T}\bigg|_V$  par atome.

**III/** En déduire que de façon plus générale, pour l'ensemble des modes de vibration existant dans un cristal, l'énergie libre totale s'écrit :

$$F_{\text{tot}} = \int_0^{\infty} F(\omega)n(\omega) d\omega \text{ où } n(\omega) \text{ est le nombre d'oscillateurs à la pulsation } \omega.$$

**IV/** En déduire que pour un cristal possédant une surface et donc caractérisé par une densité d'états  $n(\omega) + \delta n(\omega)$ , il est possible de définir des quantités d'excès telles que l'énergie libre de surface, l'entropie de surface, ou la capacité de surface (plus exactement les contributions des vibrations à la capacité calorifique de surface).

**V/** Déterminer les valeurs de ces quantités d'excès pour  $\hbar\omega/kT \rightarrow 0$  en notant que  $\int_0^{\infty} \delta n(\omega)d\omega = 0$ .

**VI/** Sachant qu'en volume, le déplacement carré moyen des atomes est lié à la température de Debye  $\theta_D = \hbar\omega_{\text{vol}}/k$  par la relation  $\langle u_{\text{vol}}^2 \rangle = \frac{3\hbar^2 T}{mk\theta_D^2}$  où  $m$  est la masse des atomes, montrer que l'on peut définir une température de Debye de surface telle que  $\langle u_{\text{vol}}^2 \rangle / \langle u_{\text{surf}}^2 \rangle = (\theta_D^{\text{surf}} / \theta_D^{\text{vol}})^2$ .

## II. Excitation d'une onde de surface \*

Une onde électromagnétique plane arrive sur la surface de séparation plane (plan  $y = 0$ ) entre deux diélectriques parfaits d'indices  $n_1$  et  $n_2 < n_1$ .

I/ Donner l'expression de l'angle limite au-delà duquel se produit le phénomène de réflexion totale.

II/ Les lois de Descartes continuant à s'appliquer formellement, montrer que dès que l'angle d'incidence dépasse l'angle limite de réflexion totale, l'angle de réfraction  $\theta_t$  devient complexe. Montrer en particulier que  $\cos \theta_t$  est imaginaire pur.

III/ Donner l'expression du champ transmis  $\vec{E}^t = \vec{E}_o^t e^{i(\omega t - \vec{k}^t \cdot r)}$  en fonction de  $y, z$ , l'angle d'incidence  $\theta_i$ ,  $n_1, n_2$  et la longueur d'onde incidente. Quel signe faut-il choisir pour définir  $\cos \theta_t = \pm (1 - \sin^2 \theta_t)^{1/2}$ ? Quelles sont les caractéristiques de l'onde transmise suivant  $Oz$  (parallèle à la surface), et suivant  $Oy$  (perpendiculaire à la surface)? En déduire qu'en condition de réflexion totale, on a propagation d'une onde électromagnétique de surface.

## III. Modèle de Sommerfeld \*

On considère une surface délimitant le vide et un métal que l'on traite dans le modèle de Sommerfeld (électrons libre dans une boîte). On se propose de calculer les fonctions d'onde possibles d'un électron dans le métal et en dehors du métal. Contrairement au cours, on considère maintenant que l'énergie de l'électron est supérieure à la barrière  $W$ . On notera  $Oz$  la normale à la surface et on choisira un potentiel nul dans la boîte.

I/ Écrire les équations de Schrödinger dans le vide et dans le métal.

II/ Trouver les solutions de ces équations correspondant à des électrons qui se propagent dans le métal *et* dans le vide.

III/ Donner la condition sur  $k_z$  et donc sur  $p_z$  dans le matériau pour qu'un électron sorte du métal et se propage dans le vide.

## IV. Travail de sortie \*\*

Soit un métal (considéré comme un gaz d'électrons dont l'énergie est purement translationnelle) caractérisé par son travail de sortie  $W_s$  et son niveau de Fermi  $\mu$  référencés par rapport au potentiel choisi nul dans la boîte (voir exercice précédent).

I/ Expliquer pourquoi à température finie certains électrons peuvent s'échapper du solide.

II/ Montrer, en utilisant la statistique de Fermi-Dirac et l'exercice précédent, que le nombre d'électrons susceptibles de sortir du solide (c'est-à-dire le nombre d'électrons d'énergie supérieure à  $W_s$  et appartenant à un cylindre de volume  $S p_z dt / m$  où  $p_z$  est la quantité de mouvement des électrons dans la

direction perpendiculaire à la surface et  $S$  l'aire d'échappement) peut s'écrire sous la forme :

$$dN = \frac{2Sdt}{h^3} \int_{p_z = \sqrt{2mW_s}}^{\infty} \int_{p'=0}^{\infty} \frac{p_z}{m} \frac{2\pi p'}{e^{\left(\frac{p_z^2 + p'^2}{2m} - \mu\right)/kT} + 1} dp' dp_z$$

où  $p'$  est la quantité de mouvement dans le plan de surface.

**III/** Calculant l'intégrale en  $p'$ , puis effectuant un développement limité  $\ln(1 + e^{(\mu - \varepsilon_z)/kT}) \approx e^{(\mu - \varepsilon_z)/kT}$ , (où  $\varepsilon_z = p_z^2/2m$ ), montrer que le courant électronique émis par unité d'aire de métal peut s'écrire sous la forme  $I = AT^2 e^{-W_s/kT}$ . En déduire une façon de mesurer le travail de sortie.

## V. Ségrégation de surface \*

Soit un alliage binaire  $A_x B_{1-x}$ . On reprend le modèle de ségrégation proposé dans le texte du cours mais cette fois, on considère que la concentration de A en surface peut changer sur les deux premiers plans de surface. On notera  $x_s^A$  la concentration de A sur le plan de surface,  $x_{s-1}^A$  celle dans le plan du dessous, et  $x_v^A$  celle dans le reste du matériau. On utilise les mêmes notations que dans le cours ( $\beta = 1/kT$  et  $\lambda = \omega_{AB} - (\omega_{AA} + \omega_{BB})/2$ ).

**I/** En se plaçant dans le régime des faibles dilutions, montrer qu'on peut écrire :

$$x_s^A = x_{s-1}^A \exp \beta [a^2 (\gamma_B^o - \gamma_A^o) + \lambda z_m] \quad \text{et} \quad x_{s-1}^A = x_v^A \exp 2\lambda \beta z_v (x_{s-1}^A - x_v^A)$$

**II/** En posant  $x_{s-1}^A = x_v^A + \varepsilon$  (où  $\varepsilon$  peut être positif ou négatif), montrer alors que :

$$x_s^A = \frac{\varepsilon}{\exp(b\varepsilon) - 1} \quad \text{avec} \quad b = 2\lambda z_v \beta$$

**III/** En déduire les expressions de  $x_s^A$  et  $x_{s-1}^A$ .

**IV/** On se place dans le cas où A ségrège fortement en surface parce que son énergie de surface est faible devant celle de B, la métallurgie du système ne permettant pas de contrebalancer cette différence d'énergie de surface (autrement dit  $\gamma_A^o < \gamma_B^o$  et  $|\lambda z_m| \ll a^2 |\gamma_B^o - \gamma_A^o|$ ). Donner alors le profil de concentration de A en fonction de  $\lambda$ . Montrer en particulier que pour  $\lambda < 0$ , on aboutit à la situation *a priori* étonnante où  $x_s^A > x_v^A > x_{s-1}^A$ . Expliquer.

## VI. Ondes de Rayleigh (1885) \*\*\*

(D'après L. Landau, E. Lishitz, *Theory of elasticity*, Oxford, Pergamon (1970).)

### I/ Ondes élastiques dans un milieu isotrope illimité

**I.1/** Montrer que les équations décrivant le mouvement des atomes lors de la propagation d'une onde de déformation élastique peuvent s'écrire sous la forme :

$$\rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} = \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_j} \quad (\text{en notation d'Einstein, donc on somme sur } j)$$

où  $u_i$  sont les composantes du vecteur de déplacement,  $\sigma_{ij}$  les composantes du tenseur de contraintes et  $\rho$  la masse volumique.

**I.2/** Utilisant la loi de Hooke reliant  $\sigma_{ij}$  à  $\varepsilon_{ij}$  sous la forme (notation d'Einstein)  $\sigma_{ij} = \frac{E}{(1+\nu)} \left[ \varepsilon_{ij} + \frac{\nu}{1-2\nu} \varepsilon_{ll} \delta_{ij} \right]$  et la définition du tenseur de déformation, montrer que l'équation de mouvement peut s'écrire sous la forme :

$$\rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} = \frac{E}{2(1+\nu)} \left( \frac{\partial^2 u_i}{\partial x_j^2} + \frac{1}{1-2\nu} \frac{\partial^2 u_l}{\partial x_i \partial x_l} \right) \quad (\text{on somme sur } j \text{ et } l)$$

**I.3/** Considérant une onde plane où le vecteur de déplacement n'est qu'une fonction de  $x$  et de  $t$ , montrer que les équations du mouvement peuvent s'écrire sous la forme :

$$\frac{\partial^2 u_i}{\partial x_i^2} - \frac{1}{C^2} \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} = 0 \quad \text{et} \quad i = x, \quad C \equiv c_l = \sqrt{\frac{E(1-\nu)}{\rho(1+\nu)(1-2\nu)}}$$

$$\text{et} \quad i = y, \quad zC \equiv c_t = \sqrt{\frac{E}{2\rho(1+\nu)}}$$

Interpréter le résultat ainsi obtenu.

**I.4/** Montrer que l'on peut réécrire l'équation de I.2 sous la forme

$$\rho \frac{\partial^2 \vec{u}}{\partial t^2} = c_t^2 \Delta \vec{u} + (c_l^2 - c_t^2) \overrightarrow{\text{grad}} \cdot \text{div} \vec{u}$$

**I.5/** Sachant que l'on peut toujours écrire  $\vec{u} = \vec{u}_t + \vec{u}_l$  avec  $\text{div} \vec{u}_t = 0$  et  $\overrightarrow{\text{rot}} \vec{u}_l = \vec{0}$ , montrer que l'équation précédente se ramène aux deux équations :

$$\begin{cases} \partial^2 \vec{u}_l / \partial t^2 - c_l^2 \Delta \vec{u}_l = 0 \\ \partial^2 \vec{u}_t / \partial t^2 - c_t^2 \Delta \vec{u}_t = 0 \end{cases}$$

Chacune de ces équations correspond à la propagation d'une onde dite transversale ou longitudinale.



## II/ Ondes superficielles

On considère maintenant un milieu semi-infini dont la surface est située en  $z = 0$ , l'axe des  $z$  pointant vers le vide. On s'intéresse toujours à une onde plane mais cette fois les déplacements dépendent aussi de  $z$ .

**II.1/** Montrer que l'équation de déplacement  $\frac{\partial^2 u}{\partial x_i^2} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = 0$  (analogue à I.5) admet pour solution :  $u = \text{const } e^{\chi z} e^{i(kx - \omega t)}$  où  $\chi = \sqrt{k^2 - (\omega/c)^2}$ .

**II.2/** Expliciter les conditions d'équilibre mécanique à la surface et en déduire que  $\sigma_{xz} = \sigma_{yz} = \sigma_{zz} = 0$ , ce qui donne, en appliquant les lois de Hooke, les déformations :  $\varepsilon_{xz} = \varepsilon_{yz} = \nu(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy}) + (1 - \nu)\varepsilon_{zz} = 0$ . En déduire qu'à la surface :

$$\frac{\partial u_x}{\partial z} + \frac{\partial u_z}{\partial x} = 0, \quad c_l^2 \frac{\partial u_z}{\partial z} + (c_l^2 - 2c_t^2) \frac{\partial u_x}{\partial x} = 0 \text{ et } u_y = 0.$$

**II.3/** Admettant que l'on peut toujours décomposer un vecteur en deux autres vecteurs  $\vec{u} = \vec{u}_l + \vec{u}_t$  avec  $\text{div} \vec{u}_t = 0$  et  $\overrightarrow{\text{rot}} u_l = \vec{0}$ , montrer que l'on peut écrire leurs composantes sous la forme :

$$u_{tx} = \chi_t a e^{\chi_t z} \exp(ikx - \omega t) \quad u_{tz} = -ika e^{\chi_t z} \exp(ikx - \omega t)$$

$$u_{lx} = kb e^{\chi_l z} \exp(ikx - \omega t) \quad u_{lz} = -i\chi_l b e^{\chi_l z} \exp(ikx - \omega t)$$

**II.4/** Injectant ces solutions dans les conditions aux limites en  $z = 0$  (voir II.2), en déduire que le vecteur d'onde  $k$  doit vérifier le système

$$\begin{cases} a(k^2 + \chi_t^2) + 2bk\chi_l = 0 \\ 2a\chi_t k + b(k^2 + \chi_t^2) = 0 \end{cases}$$

En déduire que contrairement aux ondes élastiques de volume, il n'est plus possible de décomposer l'onde en deux ondes (longitudinales et transversales) indépendantes.

**II.5/** Posant  $\omega = \alpha c_t k$ , montrer que  $\alpha$  est solution d'une équation du sixième degré et ne dépend que du rapport  $c_t/c_l$ . Expliquer pourquoi on doit avoir  $0 < \alpha < 1$ . Dans ces conditions, l'équation du sixième degré n'a qu'une seule solution.



Troisième partie

Les moyens  
de caractérisation courants



NOUS AVONS VU DANS LA PARTIE PRÉCÉDENTE que les propriétés des surfaces peuvent être très différentes des propriétés de volume. L'étude des propriétés spécifiques de surface est donc importante ; elle est cependant limitée par deux faits : la faible quantité de matière (qui nécessite donc la mise au point de méthodes particulières) et la réactivité des surfaces imposant de travailler dans des conditions dites d'ultra-vide afin que la surface n'évolue pas dans le temps, et en particulier qu'il n'y ait pas de pollution de cette surface par le gaz ambiant.

Le fait de devoir travailler dans des conditions d'ultra-vide est certes contraignant mais présente un avantage certain, celui de pouvoir utiliser comme sonde de surface des faisceaux de particules chargées qui en présence d'une atmosphère (vapeur ou liquide) interagiraient avec le milieu ambiant et ne pourraient pas permettre de sonder la surface ! Pour les mêmes raisons, s'il est possible d'utiliser comme sonde des faisceaux de particules, il est possible de détecter un faisceau d'électrons sortant de la matière afin d'étudier la chimie de la surface ou de faire des études de diffraction. Le nombre de possibilités (nature de l'excitation/nature des particules détectées) étant très important, il existe une très grande variété de techniques d'analyse de surface. Il serait vain de vouloir toutes les citer ici. Néanmoins, certaines techniques sont largement plus utilisées que d'autres. En particulier, l'analyse chimique d'une surface par spectroscopie d'électrons est maintenant extrêmement courante, c'est pourquoi nous nous proposons ici de détailler la spectroscopie d'électrons Auger et la spectroscopie de photoélectrons excités par rayons X (XPS). L'analyse cristallographique est généralement réalisée sous vide par diffraction d'électrons. Nous en détaillerons donc le principe. Enfin, il est impossible de ne pas parler de certaines techniques de microscopie électronique ou de techniques plus récentes de champ proche qui ont permis récemment de faire des progrès considérables dans la compréhension et la maîtrise des surfaces. Les champs d'investigation ouverts sont d'ailleurs loin d'être épuisés. Soulignons pour finir que pour l'étude de surfaces au contact d'une vapeur ou d'un liquide, les rayonnements électromagnétiques restent une sonde privilégiée d'étude des surfaces. C'est le cas particulier de l'ellipsométrie, de la réflectance anisotrope ou de la génération du second harmonique, méthodes que nous décrivons succinctement à la fin de cette partie.



# Chapitre 1

## Surface propre et environnement ultra-vide

Nous avons vu dans la première partie que l'énergie de surface d'un matériau était abaissée par la présence d'une espèce adsorbée ; nous avons également illustré le fait que l'adsorption d'une espèce étrangère pouvait complètement modifier les propriétés de surface. C'était par exemple le cas dans la deuxième partie où l'adsorption d'antimoine sur une surface propre de Si(111) faisait disparaître l'état électronique de surface (figure 2.9). Il est donc important, lorsqu'on veut étudier les propriétés d'une surface, d'éviter toute adsorption d'espèce étrangère susceptible de modifier l'état de la surface. En d'autres termes, on veut étudier une surface « propre », c'est-à-dire sans espèce chimique indésirable pour l'étude ou l'expérience à mener. Or, le gaz résiduel dans l'enceinte d'expérience contient des espèces chimiques susceptibles de réagir avec la surface ( $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$ ,  $H_2$  principalement). Dans la quatrième partie de cet ouvrage, seront étudiés de façon détaillée les processus d'adsorption sur une surface. Ici, de façon à introduire les conditions dans lesquelles on peut étudier une surface, nous nous contenterons d'une approche cinétique simple. À cette fin, nous nous proposons d'estimer le temps nécessaire pour recouvrir une surface propre d'une couche d'épaisseur atomique (on parle alors de monocouche) en fonction de la pression partielle de gaz dans l'enceinte. L'outil naturel pour une telle estimation est la théorie cinétique des gaz. Rappelons que dans ce cas la vitesse moyenne des particules est donnée par  $\langle v \rangle = \sqrt{8kT/\pi m}$ .

Nous verrons dans la cinquième partie que lorsqu'une surface est au contact d'une vapeur (densité de particules  $n$ ), le nombre de particules (de masse  $m$  et de vitesse comprises entre  $v$  et  $v + dv$ ) de la vapeur venant heurter la surface sous un angle  $\theta$  par rapport à la normale à la surface (voir figure 1.1) est donné par l'expression :

$$d^3N = n \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-mv^2/2kT} v^3 \cos\theta \sin\theta d\varphi dv \quad (1.1)$$

Intégrant alors sur  $\theta$  variant de 0 à  $\pi/2$  (seules les particules avec un  $v_z$  positif peuvent sortir !) et  $\varphi$  variant de 0 à  $2\pi$ , l'expression du flux de particules

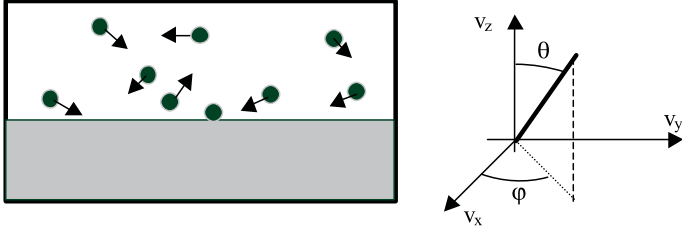


FIG. 1.1 – Surface d'un cristal (en gris) au contact d'une vapeur. Les atomes de la vapeur (boules noires) ont un vecteur vitesse  $\vec{v}$  (flèches noires). La distribution de vitesse dans la vapeur est régie par les lois de la cinétique des gaz de Maxwell-Boltzman. La figure de droite donne les angles  $\theta$  et  $\varphi$  caractérisant la direction des molécules incidentes par rapport à la surface (en  $z = 0$ ).

susceptibles de heurter la surface devient avec l'expression de la vitesse moyenne des particules dans la vapeur (on rappelle que  $A$  est l'aire de la surface) :

$$J = \frac{d^3 N}{dA dt} = \frac{n \langle v \rangle}{4} \quad (1.2)$$

Si dans l'enceinte, la pression est suffisamment basse, l'approximation des gaz parfaits est justifiée (soit  $n = P/kT$ ), et la relation précédente s'écrit sous la forme (1.3) appelée relation de Knudsen :

$$J = \frac{n \langle v \rangle}{4} = \frac{P}{\sqrt{2\pi m k T}} \quad (1.3)$$

De façon évidente, toutes les molécules venant frapper la surface ne vont pas rester adsorbées à la surface. De ce fait, on définit généralement un coefficient dit de collage (nous reviendrons sur cette notion dans la cinquième partie) de telle façon que pour un coefficient de collage unité toute particule venant heurter la surface y reste adsorbée. Supposons que le coefficient de collage soit l'unité. Dans ce cas, l'expression (1.3) permet de calculer le temps nécessaire pour contaminer une surface. Fixons-nous comme objectif d'adsorber en surface une monocouche d'oxygène en 10 heures. L'aire occupée par un atome (de volume  $a^3$ ) étant de  $a^2$ , le nombre maximal de particules que l'on peut placer sur la surface (pour déposer une monocouche complète) est  $1/a^2$ , soit environ  $10^{15}$  atomes d'oxygène sur  $1 \text{ cm}^2$  en 10 heures, soit :

$$P = J \sqrt{2\pi m k T} = \frac{10^{15}}{10^{-4} \times 10 \times 3600} \sqrt{\frac{2\pi \times 1,38 \cdot 10^{-23} \times 300 \times 16 \cdot 10^{-3}}{6,02 \cdot 10^{23}}}$$

$$= 7,4 \cdot 10^{-9} \text{ Pa} \approx 10^{-10} \text{ hPa}$$

Dans un tel vide, on dispose donc de seulement une heure de travail avant adsorption de 1/10 de monocouche d'oxygène<sup>1</sup> ce qui est souvent déjà

<sup>1</sup>Ce qui signifie qu'en surface un atome sur 10 est en fait un atome d'oxygène !



inacceptable pour espérer caractériser une surface propre<sup>2</sup>. Il est donc nécessaire de travailler avec des vides encore plus poussés (la limite technologique actuelle est de l'ordre de  $10^{-11}$  hPa<sup>3</sup>), et de procéder à des nettoyages de surface périodiques (par exemple, par chauffage pour désorber des molécules adsorbées), ou bien de travailler sur de nouveaux échantillons d'un jour à l'autre. Ceci est d'autant plus vrai que l'on travaille avec une surface réactive, c'est-à-dire conservant à sa surface toute molécule arrivant. D'autres surfaces telles que la surface (0001) du graphite par exemple renvoient dans le vide (à température normale) presque toutes les molécules qui arrivent à la surface (le coefficient de collage de l'oxygène sur le graphite est de l'ordre de  $10^{-2}$  par exemple). C'est une des raisons (outre sa grande planéité) pour lesquelles la surface de graphite est restée longtemps la surface de prédilection des physiciens étudiant les surfaces.

L'obtention d'un vide poussé nécessite l'emploi d'appareillages sophistiqués pour maintenir une très basse pression tout en manipulant les échantillons. Nous ne nous intéresserons pas à la description des divers types de systèmes de pompage, manipulation d'échantillon, mesure de pression... et renvoyons pour cela le lecteur à des ouvrages tels que [1]. Nous montrons sur la figure 1.2 un appareillage classique de fabrication de couches minces avec les moyens d'analyse appropriés.

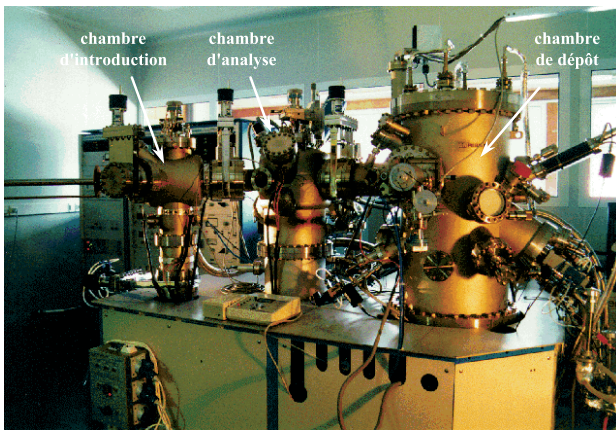


FIG. 1.2 – Exemple de système sous ultra-vide permettant l'étude des surfaces et la réalisation de films minces. De tels systèmes sont constitués de compartiments indépendants et autonomes en pompage (chambre d'introduction, d'analyse, de dépôt) (cliché LPM-Nancy).

<sup>2</sup>Le temps nécessaire pour adsorber une monocouche à une pression fixée, reporté en unité  $10^{-6}$  torr est une unité appelée le langmuir. Le langmuir correspond donc à un temps d'exposition.

<sup>3</sup>L'unité de mesure de pression sur les enceintes à vide est principalement le torr. Nous tenons ici à utiliser les unités internationales, à savoir le Pa pour la pression. Pour ne pas déconcerter les habitués du torr, on utilise finalement l'hectopascal, sensiblement égal au torr : 1 torr = 1 mm Hg = 1,33 hPa.



# Chapitre 2

## La spectroscopie Auger

### 2.1 Principe général

En 1925, Auger a observé des traces laissées par des électrons sur une plaque photosensible ayant été exposée à des radiations de rayons X « durs » (de haute énergie, plusieurs keV) [2]. Il interpréta cette émission comme résultant d'une transition électronique (des atomes excités par le faisceau de RX primaire) d'un niveau d'énergie élevé de l'atome vers le trou du niveau de cœur provoqué par le photon X incident. Cette transition est donc caractérisée par une énergie spécifique liée au cortège électronique de l'atome excité.

Pour bien comprendre le mécanisme Auger, examinons tout d'abord les phénomènes pouvant se produire lors de l'excitation de l'atome : si le rayonnement excitateur extérieur est de suffisamment haute énergie pour exciter les niveaux de cœur, plusieurs mécanismes peuvent se produire. Prenons l'exemple d'une énergie incidente suffisante pour exciter un seuil K. Au cours de l'excitation, un électron du seuil K est éjecté. Le retour à l'équilibre peut s'accompagner soit de l'émission d'un photon X (désexcitation radiative), soit d'un électron Auger (désexcitation non radiative), comme le montre la figure 2.1.

Dans le cas d'une excitation par des électrons, c'est le processus Auger qui est prépondérant, l'émission de rayons X étant négligeable pour une énergie primaire inférieure à 2 keV. Il dépend de même du nombre  $Z$  d'électrons de l'atome sondé, et reste le principal processus de désexcitation jusqu'à  $Z \approx 25$ . Dans le cas du processus Auger décrit sur le schéma, la désexcitation se produit de la façon suivante : un électron du niveau  $L$  comble le trou du niveau  $K$ , et l'énergie libérée est transmise à un autre électron de la couche  $L$  qui est éjecté. Il n'y a pas de photon émis dans ce processus. Il est important de noter que l'énergie de l'électron émis ne dépend pas de l'énergie incidente du rayonnement (qui doit tout de même être d'énergie suffisante pour exciter un niveau de cœur).

Il apparaît naturellement que plusieurs combinaisons sont possibles puisque le niveau  $L$  possède plusieurs électrons avec des énergies différentes.

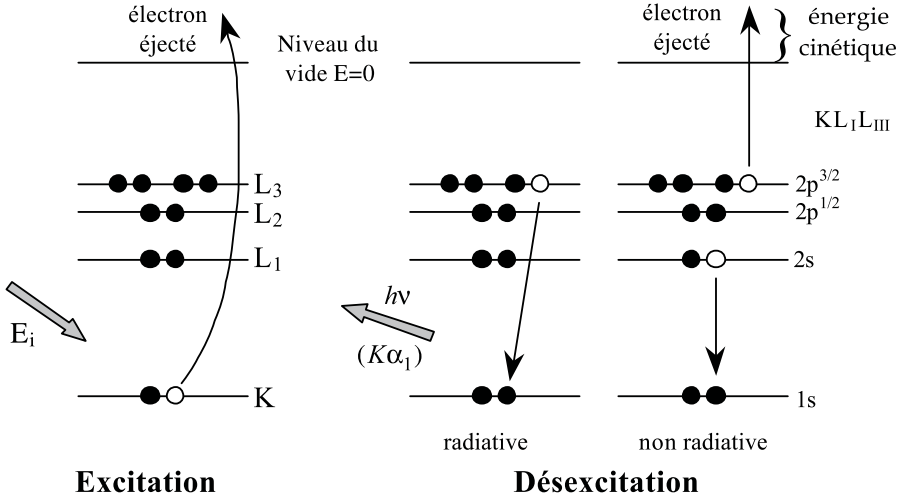


FIG. 2.1 – Processus d’excitation et d’émission d’électrons Auger.

Les électrons Auger sont ainsi répertoriés en indiquant les niveaux d’énergie impliqués dans le processus. Pour le schéma précédent, on parle de transition  $KLL$  composée de plusieurs pics proches correspondant aux transitions  $KL_1L_2$ ,  $KL_1L_3$  ou  $KL_2L_3$ , chaque transition ayant une probabilité propre d’intervenir. Supposons une transition  $KL_1L_3$ , l’électron éjecté de  $L_3$  capte l’énergie libérée par l’autre électron qui passe de  $L_1$  à  $K$ . Si on suppose que les niveaux d’énergie ne sont pas changés dans l’état excité par rapport à l’état fondamental (présence d’un ou plusieurs « trous », c’est-à-dire niveaux de cœur non occupés par un électron par rapport à l’état fondamental), on obtient le bilan énergétique suivant, valable pour un atome seul :

$$E_{\text{cin}} - E(L_3) \cong E(L_1) - E(K) \quad \text{donc} \quad E_{\text{cin}} \cong E(L_1) - E(K) + E(L_3) \quad (2.1)$$

Pour que l’égalité soit stricte, il faudrait tenir compte des décalages des niveaux d’énergie dans l’état excité comportant un trou ainsi que de l’énergie de recul de l’atome (négligeable pour les énergies mises en jeu dans les expériences usuelles). Dans le cas d’un solide, il faut corriger cette équation du travail de sortie (nous le verrons plus en détails dans le chapitre suivant sur l’XPS). Néanmoins, une fois les éventuelles corrections précédentes prises en compte, ces décalages sont très faibles (de l’ordre de quelques eV<sup>1</sup>), alors que les niveaux d’énergie  $E(L_1)$  et  $E(K)$  changent de plusieurs dizaines voire centaines d’eV d’un élément à l’autre. Pour illustrer ces propos, prenons l’exemple de la transition  $KLL$  de l’azote. En examinant les tables donnant

<sup>1</sup>Notons l’existence d’erreurs importantes sur la mesure de l’énergie cinétique lors de processus de charge de surface dans les isolants. Ces effets sont cependant facilement détectables.

l'énergie des niveaux électroniques par élément pur, on note que dans ce cas  $E(K) = -409,9$  eV,  $E(L_1) = -37,3$  eV, et  $E(L_2) \approx 0$  (énergies référencées par rapport à l'énergie d'ionisation). L'équation (2.1) donne alors une énergie cinétique de l'électron Auger autour de 373 eV, à comparer avec les 381 eV mesurés.

Il apparaît ainsi clairement que la signature énergétique de la transition Auger dépend directement du diagramme d'énergie des niveaux de cœur de l'atome, et donc que les électrons émis auront des énergies spécifiques de l'atome sondé. De plus, ces niveaux de cœur sont peu affectés par l'environnement de l'atome (les liaisons chimiques peuvent modifier de quelques eV les niveaux de valence). La spectroscopie Auger permet donc de déterminer les espèces chimiques présentes, à condition de connaître les énergies des transitions possibles pour chaque élément du tableau périodique. Les expérimentateurs disposent ainsi de livres de références donnant les spectres d'émission Auger pour tous les éléments du tableau périodique (excepté H et He pour lesquels le processus Auger n'est pas possible, car il n'y a qu'un niveau d'énergie occupé). La spectroscopie Auger est donc un outil de caractérisation chimique.

## 2.2 Instrumentation : sources, détecteurs, modes de détection

Étant donné qu'il s'agit de détecter des électrons, la spectroscopie Auger s'effectue sous vide poussé. Cette technique est donc parfaitement compatible avec les exigences nécessaires pour garder une surface propre. L'appareillage est constitué d'une source de rayonnement adéquate, et d'un analyseur d'électrons.

### 2.2.1 Sources

Nous avons vu que la source doit être capable d'émettre un rayonnement avec une énergie suffisante pour exciter les niveaux de cœur. En revanche, il n'y a pas d'exigence sur le type de rayonnement utilisé, on peut donc utiliser des rayons X mais aussi des électrons. De plus, nous avons vu que le processus Auger ne dépend pas de l'énergie du rayonnement incident (si ce n'est que l'énergie doit être suffisamment grande pour exciter les niveaux de cœur). Ainsi, il n'est pas indispensable d'utiliser une source avec une grande résolution, et aucun filtrage du rayonnement incident n'est nécessaire. De même, la taille du faisceau n'est pas critique, sauf si on veut faire une analyse sur de petites surfaces (microanalyse) pour détecter une éventuelle inhomogénéité chimique.

Deux types de sources sont utilisés : les sources de rayons X et les sources d'électrons. Il existe une différence profonde entre ces deux techniques. Dans le cas des photons, le rayonnement incident est totalement absorbé, alors que

les électrons sont diffusés inélastiquement en cédant de l'énergie aux électrons de l'atome diffuseur. On aura donc très peu d'électrons secondaires avec une source X, et beaucoup avec une source d'électrons. Il n'en reste pas moins que dans la pratique, ce sont les sources d'électrons qui sont les plus utilisées car elles sont beaucoup plus intenses que les sources X (typiquement  $10^{13}$  e<sup>-</sup>/s pour  $10^6$  photons/s). L'intensité des transitions Auger émises à l'aide d'une source X est donc *a priori* beaucoup plus faible qu'avec des électrons. Cet effet est cependant compensé par le fait que la section efficace de photo-ionisation est plusieurs ordres de grandeur plus grande pour les rayons X que pour les électrons. En conclusion, si les deux types de sources donnent finalement une bonne sensibilité, un montage de spectroscopie Auger est toujours constitué d'une source d'électrons, moins coûteuse qu'une source de rayons X.

### 2.2.2 Détection

L'appareillage de détection doit remplir deux fonctions, la sélection en énergie ainsi que le comptage des électrons correspondant à cette énergie. La sélection énergétique est assurée en déviant les électrons avec un champ électrique variable, afin de ne collecter que les électrons ayant l'énergie souhaitée. On se heurte alors à un problème d'optique électronique, le rendement d'électrons collectés dépendant fortement de la distance entre l'échantillon et l'optique électronique. Le meilleur rendement est obtenu lorsque l'échantillon est à la distance focale du détecteur. De plus, contrairement aux sources, il est ici important d'avoir une bonne résolution en énergie de détection. Des résolutions de l'ordre de 0,5 à 1 eV sont suffisantes. Le type d'analyseur le plus utilisé actuellement est le CMA (Cylindrical Mirror Analysor), dont un schéma de principe est donné dans la figure 2.2 et dont la résolution est de l'ordre de 1 eV.

Étant donnée la forte interaction entre les électrons et la matière, on imagine aisément qu'outre les processus Auger, bien d'autres processus peuvent se produire, telle qu'une simple diffusion inélastique du rayonnement incident. Dans ce cas, le rayonnement incident est diffusé par un atome, en perdant de l'énergie qui peut être restituée à un autre électron qui peut alors sortir du matériau. Cet électron éjecté n'est pas un électron Auger mais sera tout de même analysé par le détecteur. Bien d'autres processus sont également envisageables. Nous reportons sur la figure 2.2 un spectre typique du nombre d'électrons détectés en fonction de l'énergie incidente. Plusieurs caractéristiques peuvent être identifiées. Un premier pic intense est détecté à haute énergie. Il s'agit en fait des électrons détectés à la même énergie  $E_p$  que les électrons incidents ; ils correspondent donc à des électrons incidents réfléchis élastiquement par la surface (c'est-à-dire sans perte d'énergie). Ce pic, dit pic élastique, est très souvent utilisé pour régler l'appareillage de détection (positionnement de l'échantillon par rapport à l'analyseur, focalisation). D'autre part, on observe un signal monotone très important à basse énergie (diminuant

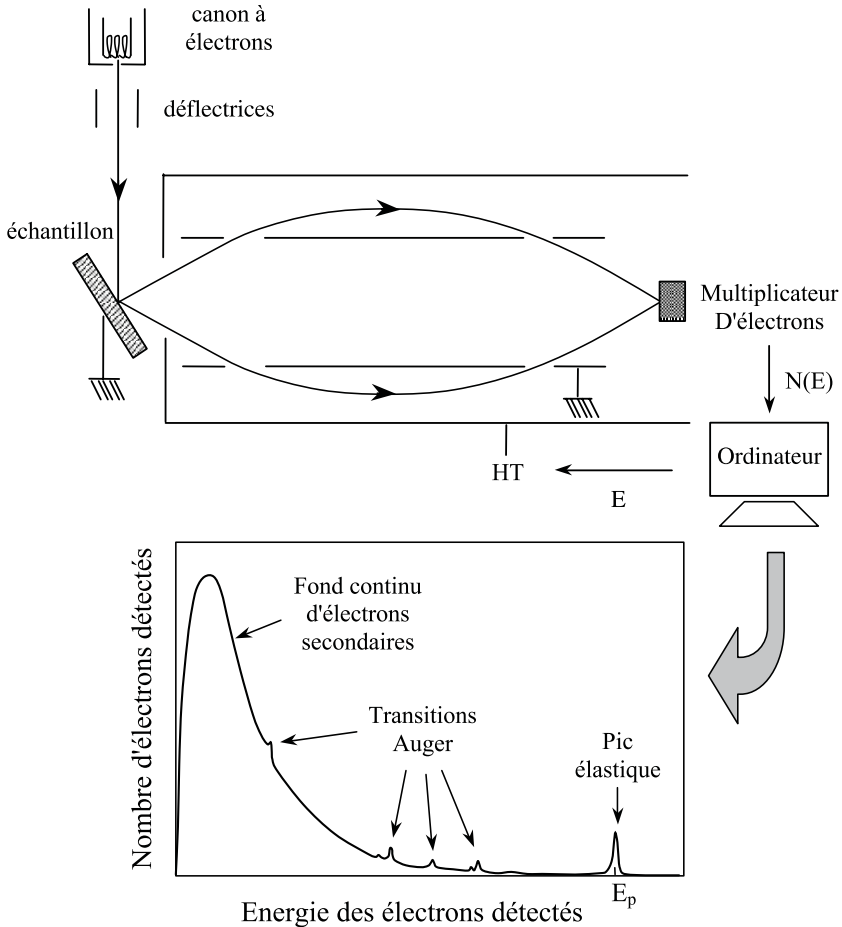


FIG. 2.2 – Schéma d'un analyseur cylindrique d'électrons. Les électrons sortent de l'échantillon dans toutes les directions, avec des énergies variées. Seuls les électrons se dirigeant vers l'analyseur sont détectés. La sélection en énergie est réalisée à l'aide de deux cylindres, l'un à la masse, l'autre à une tension donnée, qui sélectionnent les électrons ayant la bonne énergie. Ils sont alors comptés en bout de chaîne par un multiplicateur d'électrons, donnant un spectre d'électrons détectés en fonction de l'énergie (pour plus de détails voir texte).

fortement à mesure que l'énergie augmente) appelé fond continu provenant de tous les électrons émis par des processus inélastiques multiples. La raison pour laquelle ce signal est fort à basse énergie (autour de la dizaine d'eV) est liée au fait que le libre parcours moyen des électrons est d'autant plus grand que l'énergie diminue comme nous le verrons par la suite. Enfin, se superposent à ce fond continu les pics correspondants aux transitions Auger. La détection

des transitions Auger peut donc être effectuée en mesurant directement  $N(E)$  (mode comptage). On est cependant gêné par le fond continu à basse énergie. Un autre moyen de travailler tout en s'affranchissant du fond continu est d'utiliser la détection synchrone permettant de mesurer  $dN(E)/dE$  (mode dérivée). Pour cette dernière technique, on module la tension du CMA avec une tension alternative de pulsation  $\omega$ , et on détecte le signal à  $2\omega$ . Cette méthode s'avère être plus sensible que la méthode de comptage direct, car on ne compte alors plus les électrons secondaires (résultant des processus de désexcitations inélastiques). Néanmoins, pour le traitement quantitatif des données, la technique de détection synchrone nécessite une très bonne résolution en énergie (pour un pic,  $dN/dE$  s'étend sur quelques eV) et peut donc s'avérer moins précise que le comptage direct ( $N(E)$  s'étend sur quelques dizaines d'eV). La figure 2.3 montre les deux types de spectres obtenus sur un même échantillon monocristallin de MgO non nettoyé : on remarque un pic correspondant à la présence de carbone résultant d'une pollution de la surface.

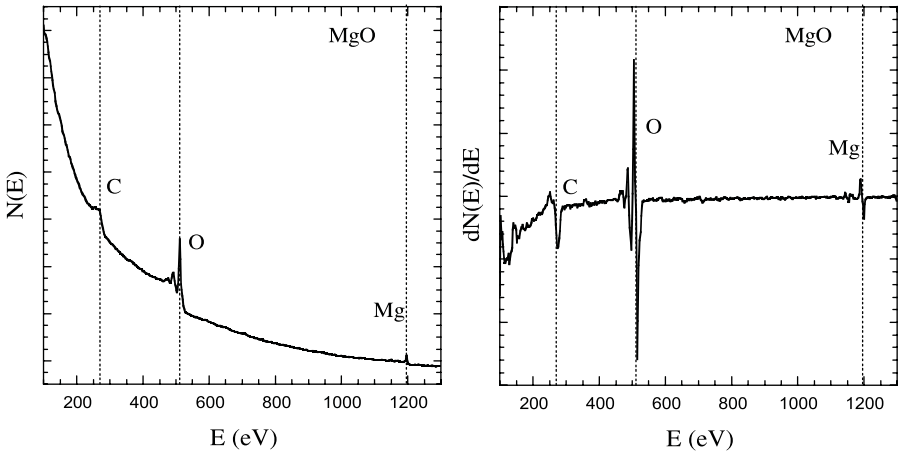


FIG. 2.3 – Spectres Auger en mode comptage (à gauche) et en mode dérivée (à droite) mettant en évidence la présence de C, O et Mg.

Ce sont les spectres dérivés qui sont donnés dans les tables. L'identification des transitions Auger peut s'effectuer grâce à la figure 2.4 répertoriant pour chaque élément du tableau périodique les énergies des transitions *KLL*, *LMM* et *MNN*... On peut également consulter de nombreux sites web (voir par exemple <http://www.lasurface.com>).



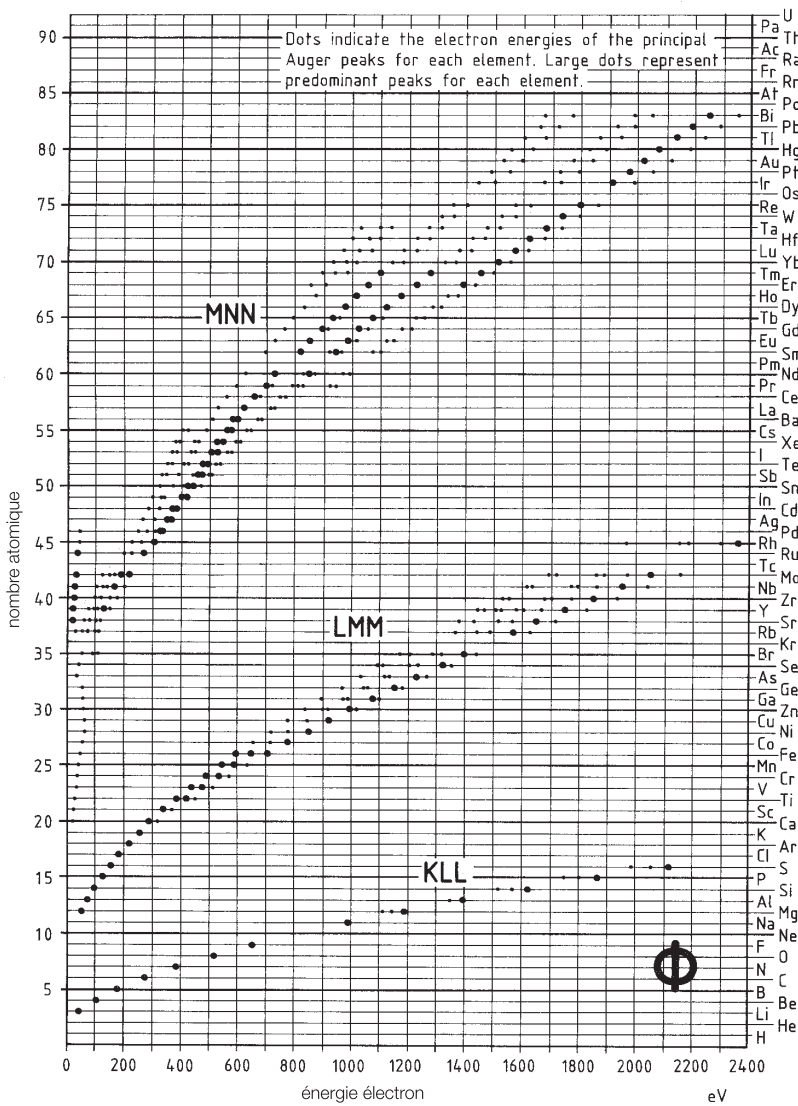


FIG. 2.4 – Graphe synthétisant les différentes transitions Auger possibles pour les éléments de la classification périodique (excepté H et He qui n’ont qu’un niveau occupé) (d’après [3]).

### 2.3 Utilisation quantitative : volume détecté, quantités relatives

La détermination quantitative absolue des espèces chimiques en surface est très difficile en spectroscopie Auger, car l’intensité mesurée dépend, comme

nous le verrons ci-dessous, d'un grand nombre de paramètres. Il n'existe pas actuellement de technique universelle fiable pour résoudre ce problème.

En revanche, la spectroscopie Auger est un outil puissant et simple pour déterminer les quantités et variations relatives des éléments présents en surface. Il est en effet très simple de mesurer les rapports de pics Auger correspondant à telle ou telle espèce chimique en surface. On peut alors remonter à la composition chimique de surface moyennant quelques précautions. Cette mesure relative est rendue possible par le fait que le courant d'électrons Auger est proportionnel au nombre d'atomes excités.

### 2.3.1 Volume détecté

Il est important de connaître l'épaisseur sondée. Rappelons que les électrons détectés ont une énergie de 30 à 2000 eV. Pour les détecter, il faut que ces électrons sortent du cristal. En outre, les électrons interagissent fortement avec la matière et ont donc un libre parcours moyen (défini comme la distance moyenne parcourue entre deux chocs) petit. La profondeur analysée sera donc nécessairement de l'ordre de grandeur de ce libre parcours moyen. Ce libre parcours moyen dépend de la densité du matériau étudié et de l'énergie de l'électron. La densité variant peu d'un matériau à un autre, les variations du libre parcours moyen sont donc essentiellement dues à l'énergie de l'électron, comme le montre la figure 2.5 :

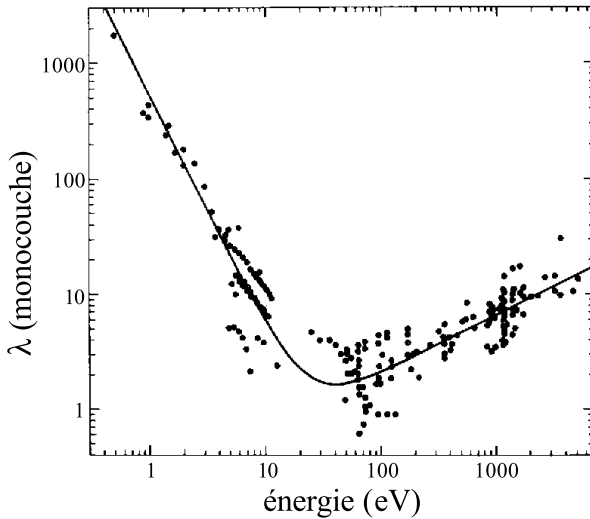


FIG. 2.5 – Libre parcours moyen des électrons dans la matière en fonction de leur énergie. Les points représentent les mesures, le trait plein une courbe théorique (d'après [4]).

On remarque ainsi que pour des énergies comprises entre 10 et 100 eV, les électrons détectés ne proviennent que des plans atomiques proches de la surface. On définit généralement une profondeur analysée égale à trois fois le libre parcours moyen, ce qui correspond pour cette gamme d'énergie à des profondeurs de 6 à 15 plans atomiques. Nous justifierons ce facteur 3 par la suite.

Il faut noter de plus que cette profondeur détectée dépend également de l'angle d'émergence des électrons détectés, et donc de l'angle  $\theta$  entre la direction de détection et la normale à l'échantillon (voir figure 2.6). La profondeur analysée n'est alors plus  $3\lambda$  mais  $3\lambda \cos \theta$  où  $\theta$  est l'angle entre la normale à la surface et la direction du détecteur. Par la suite, pour ne pas alourdir les expressions, nous n'exprimerons pas systématiquement cette dépendance avec l'angle de détection. Néanmoins, il ne faut pas l'oublier, certains dispositifs sont conçus pour pouvoir faire varier cet angle et avoir ainsi des renseignements en fonction de la profondeur analysée : cette technique est particulièrement utile pour analyser les phénomènes de ségrégation, par exemple. La spectroscopie Auger est donc une technique d'analyse chimique de surface.

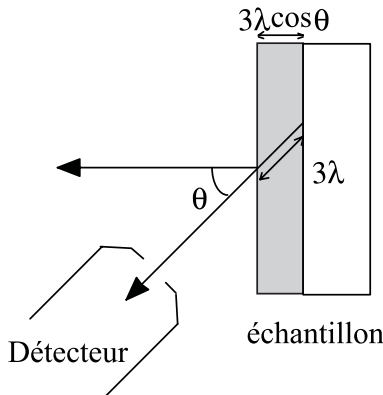


FIG. 2.6 – Profondeur analysée en fonction de l'orientation du détecteur.

### 2.3.2 Détermination de la quantité relative de surface

Il est naturel de penser que l'intensité du pic Auger va dépendre de la quantité d'atomes excités, en d'autre terme du volume impliqué, et donc du libre parcours moyen des électrons détectés. Il va également dépendre de la section efficace d'absorption  $Q$  des atomes impliqués, et de la probabilité  $P(jkl)$  de la transition Auger  $jkl$  considérée (par exemple, dans une transition  $KLL$ , il peut y avoir une transition  $KL_1L_2$  ou  $KL_1L_3$  ou  $KL_2L_3$  avec leur poids propre). Si  $n$  est la densité volumique de l'espèce considérée,  $I_0$  le courant électronique d'excitation incident,  $E_p$  l'énergie du faisceau d'électrons primaires

d'excitation et  $E_A$  l'énergie de l'électron détecté, on a ainsi :

$$I_{\text{pic } E_A}^{\text{élément A}} \propto I_0 Q_a(E_p) P(jkl) n_A \lambda(E_A) \cos \theta \quad (2.2)$$

En outre, il faut également tenir compte d'un autre phénomène appelé rétrodiffusion. Comme son nom l'indique, ce phénomène rend compte de la création de nouvelles transitions Auger par des électrons déjà diffusés dans le matériau. Ceci revient en fait à augmenter l'efficacité de création d'électrons Auger. On répercute naturellement les conséquences de ce mécanisme sur la section efficace d'ionisation en écrivant :

$$Q'_a(E_p) = Q_a(E_p) [1 + r(E_A, \alpha)]$$

où  $\alpha$  est l'angle d'incidence du faisceau par rapport à la normale à l'échantillon. (Attention, ce n'est pas l'angle d'observation  $\theta$  ! En effet, ce facteur de rétrodiffusion  $r$  dépend de la profondeur de pénétration des électrons incidents.) Enfin, la formulation va également dépendre de la structure et de la morphologie de la surface étudiée. Par exemple, la situation est différente pour un alliage AB et pour une couche constituée de B déposée sur A. Nous proposons d'examiner quelques cas classiques dans lesquels la surface est supposée strictement plane.

### 2.3.2.1 Cas d'une couche semi-infinie

On se propose de calculer le courant  $j(z)$  provenant de la profondeur  $z$  de la surface d'une couche semi-infinie, et sortant du matériau (figure 2.7).

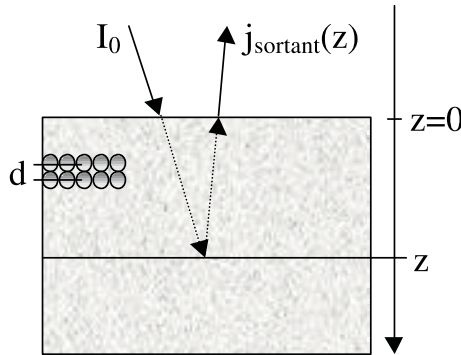


FIG. 2.7 – Notation utilisée pour calculer le courant Auger (i) créé par  $I_0$  après avoir traversé l'épaisseur  $z$  de matériau, (ii) venant de la profondeur  $z$ , (iii) sortant du matériau.

Tout d'abord, il convient d'estimer la quantité de rayonnement incident qui arrive à la profondeur  $z$ . Nous allons supposer que le rayonnement est atténué d'un facteur  $k$  à chaque plan. Ainsi, si  $I_0$  est l'intensité du rayonnement

incident, après le passage à travers un plan, il reste l'intensité  $kI_0$ , après deux plans  $k^2I_0$ , après  $n$  plans  $k^nI_0 = k^{z/d}I_0$  si  $d$  est la distance entre deux plans. Évidemment,  $k < 1$ . Le plan situé à la distance  $z$  de la surface ne reçoit donc pas l'intensité  $I_0$  mais  $k^nI_0 < I_0$ . Le courant d'électrons Auger provenant de cette profondeur est donc proportionnel à  $k^nI_0$ . Mais de la même manière, les électrons Auger émis par la couche située à la profondeur  $z$  sont partiellement réabsorbés lors de leur parcours dans le matériau vers la surface. Le courant provenant de la profondeur  $z$  est donc également atténué avant de sortir du matériau. Le courant Auger provenant de la profondeur  $z$  et sortant du matériau s'écrit donc :

$$j_{\text{sortant}}(z) = Ck_i^n k_{\text{auger}}^n = CK^n = C \exp\left(-\frac{z}{d} |\ln K|\right) \quad \text{avec } K = k_i k_{\text{auger}}$$

où  $k_i$  représente le facteur d'atténuation du rayonnement incident par le matériau, et  $k_{\text{auger}}$  le facteur d'atténuation à travers le matériau de l'électron Auger émis.  $C$  est une constante dépendant de l'intensité du faisceau arrivant sur l'échantillon, de la section efficace d'ionisation, et de la densité du matériau. Compte tenu du résultat précédent, l'intensité Auger totale provenant de tout le matériau jusqu'à l'épaisseur  $z$  s'écrit :

$$I(z) = \int_0^z j(z) dz = \frac{Cd}{|\ln K|} \left(1 - \exp\left(-\frac{z}{d} |\ln K|\right)\right)$$

La constante d'intégration s'obtient facilement à partir de l'intensité mesurée pour une couche de grande épaisseur ( $z \rightarrow \infty$ ) et notée  $I_\infty$ . De même, on définit le libre parcours moyen  $\lambda$  des électrons dans la matière en écrivant<sup>2</sup> :

$$\lambda = d/|\ln K| \quad \text{soit } K = \exp(-d/\lambda)$$

L'intensité provenant de toute l'épaisseur  $z$  s'écrit alors :

$$I(z) = C\lambda \left(1 - \exp\left(-\frac{z}{\lambda}\right)\right) = I_\infty \left(1 - \exp\left(-\frac{z}{\lambda}\right)\right) \quad (2.3)$$

Notons que d'après (2.3), l'intensité provenant de la couche infinie,  $I_\infty = C\lambda$ , est bien proportionnelle au libre parcours moyen  $\lambda$ , ainsi que nous l'avons supposé dans la formule (2.2). Il est cependant important de noter que le libre parcours moyen qui intervient dans cette dernière expression est en fait une somme de deux termes :

$$K = k_i k_{\text{auger}} \Rightarrow \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda_i} + \frac{1}{\lambda_{\text{auger}}} \quad (2.4)$$

Dans la pratique, les électrons incidents ont une énergie bien plus grande ( $> 2$  KeV) que l'énergie des électrons Auger analysés pour pouvoir exciter

<sup>2</sup>Cette formulation en terme d'atténuation de l'intensité par un facteur  $k = \exp -d/\lambda$ , est extrêmement pratique pour traiter tous les problèmes de spectroscopie Auger.

des niveaux de cœur. Ainsi, d'après la courbe des libres parcours moyens (figure 2.5)  $\lambda_i \gg \lambda_{\text{auger}}$ . Le libre parcours moyen à prendre en compte dans  $I(z)$  est donc, sauf cas particulier, le libre parcours moyen des électrons Auger. On remarquera qu'il faudrait en toute rigueur faire intervenir les cosinus des angles entre la normale à la surface et la direction du faisceau incident et de l'émission. Ainsi, si les électrons excitateurs arrivent sous incidence très rasante, et qu'on examine les électrons Auger émis selon la normale, la règle précédente n'est plus valable.

On peut également à ce stade définir la profondeur analysée. Pour cela, on calcule la profondeur  $p$  telle que 95 % du signal total provenant de la couche infinie provienne de cette épaisseur. On obtient ainsi :

$$I(p) = 0,95.I_{\infty} = I_{\infty} \left(1 - \exp - \frac{p}{\lambda}\right) \Rightarrow p = -\lambda \ln(0,05) \cong 3\lambda$$

justifiant ainsi le choix de  $3\lambda$  comme profondeur analysée, comme signalé précédemment.

### 2.3.2.2 Cas d'une couche continue d'épaisseur finie

On considère un matériau A recouvert d'un matériau B (figure 2.8).

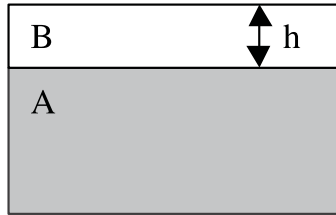


FIG. 2.8 – Couche d'épaisseur  $h$  d'un matériau B déposé sur A.

Compte tenu du calcul précédent, on peut écrire les intensités des pics Auger en fonction de l'épaisseur  $h$  du film B et les intensités des matériaux purs  $I_A^{\infty}$  et  $I_B^{\infty}$  :

$$I_B = I_B^{\infty} (1 - \exp - [h/\lambda_B(E_B)])$$

$$I_A = I_A^{\infty} \exp - [h/\lambda_B(E_A)]$$

Il faut en effet distinguer les libres parcours moyens dans le matériau B des électrons Auger provenant de A (ayant l'énergie  $E_A$ ) et ceux provenant de B (ayant l'énergie  $E_B$ ). On peut utiliser ces relations pour montrer qu'il y a ou non interdiffusion. En effet, si B interdiffuse dans A, alors on observe une décroissance de A en fonction de l'épaisseur  $h$  du film B moins rapide que s'il n'y en a pas. L'expérience consiste donc à enregistrer une succession de spectres Auger pour différentes valeurs de  $h$ . Néanmoins, cette règle n'est

valable que si le film B recouvre uniformément la surface de A. En effet, si le film B croît en îlots sur A, le film B n'est alors pas continu et la contribution du signal Auger provenant de A sera alors plus grande qu'indiquée par la formulation précédente.

En conclusion, si le signal de A décroît plus doucement que la décroissance exponentielle attendue, cela signifie que soit il y a interdiffusion entre A et B, soit le film de B n'est pas continu sur A.

### 2.3.2.3 Cas du dépôt d'une couche incomplète

On considère une couche non continue d'épaisseur  $h$ . Le taux de recouvrement de la surface de A par B est  $\theta$  (figure 2.9).

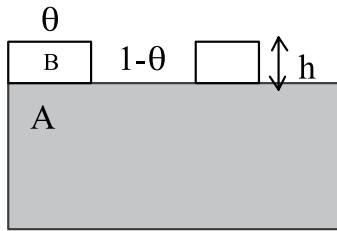


FIG. 2.9 – Dépôt discontinu de B sur A.

On a ainsi :

$$I_B = I_B^{1mc} \theta = I_B^\infty \theta \{1 - \exp[-d/\lambda_B(E_B)]\}$$

$$I_A = I_A^\infty \{(1 - \theta) + \theta \exp[-d/\lambda_B(E_A)]\}$$

où  $I_B^{1mc}$  décrit l'intensité due à une monocouche de matériau B. La détermination des recouvrements grâce aux spectres Auger est une tâche plutôt délicate car il faut connaître avec précision les libres parcours moyens, ce qui n'est généralement pas le cas. Il existe néanmoins une solution dans le cas particulier où les deux éléments A et B présentent des transitions Auger d'énergies similaires. Dans ce cas,  $\lambda_B(E_B) \approx \lambda_B(E_A) = \lambda_0$ , et on peut écrire :

$$I_B^{1mc} = I_B^\infty \{1 - \exp[-d/\lambda_0]\} = k I_B^\infty$$

$$I_B = I_B^\infty k \theta \quad \text{d'où} \quad \theta = \frac{1}{k} \left( \frac{r}{1+r} \right) \quad \text{avec} \quad r = \frac{I_B/I_B^\infty}{I_A/I_A^\infty}$$

$$I_A = I_A^\infty (1 - k\theta) \quad (2.5)$$

Ainsi, la détermination du recouvrement nécessite de connaître  $k$  avec une bonne précision. En général,  $d$  et  $\lambda_0$  ne sont pas bien connus. Cependant, on peut parfois utiliser la détermination de  $k$  à partir du dépôt d'une monocouche.

### 2.3.2.4 Cas des alliages binaires $A_xB_{1-x}$

On cherche à déterminer la stoechiométrie  $x$  par spectroscopie Auger. Dans le cas d'un alliage homogène, on peut écrire :

$$\frac{I_A}{I_A^\infty} = \left[ \frac{1 + r_{AB}(E_A)}{1 + r_A(E_A)} \right] \frac{n_A \lambda_{AB}(E_A)}{n_A^0 \lambda_A(E_A)}$$

Une équation identique existe pour B avec l'énergie  $E_B$ . Soit  $n_A$  et  $n_B$  les nombres de particules par unité de volume dans l'alliage et  $\varpi_i$  les volumes atomiques. On a :

$$x = \frac{n_A}{n_A + n_B} \quad \text{et} \quad n_i^0 = \frac{1}{\varpi_i} \quad \text{et} \quad n_A + n_B = \frac{1}{\varpi_{AB}}$$

donc

$$n_A = \frac{x}{\varpi_{AB}} \quad \text{et} \quad n_B = \frac{1-x}{\varpi_{AB}} \quad \text{d'où} \quad \frac{I_A}{I_A^\infty} = K(E_A) \times \frac{\varpi_A}{\varpi_{AB}}$$

Le rapport des intensités normalisées donne ainsi :

$$\frac{I_A/I_A^\infty}{I_B/I_B^\infty} = R \left( \frac{x}{1-x} \right) \frac{\varpi_A}{\varpi_B} \quad (2.6)$$

avec

$$R = \left( \frac{1 + r_{AB}(E_A)}{1 + r_{AB}(E_B)} \right) \left( \frac{1 + r_B(E_B)}{1 + r_A(E_A)} \right) \frac{\lambda_{AB}(E_A) \lambda_B(E_B)}{\lambda_{AB}(E_B) \lambda_A(E_A)} \quad (2.7)$$

Il faut donc connaître le rapport  $R$  pour déterminer  $x$ . Ce rapport fait intervenir les termes de rétrodiffusion de A et B ainsi que les libres parcours moyens dans le matériau pour les énergies des pics Auger de A et B. Le libre parcours moyen dans l'alliage peut s'estimer en utilisant la relation :

$$\frac{1}{\lambda_{AB}(E_i)} \cong \frac{x_A}{\lambda_A(E_i)} + \frac{x_B}{\lambda_B(E_i)} = \frac{x}{\lambda_A(E_i)} + \frac{1-x}{\lambda_B(E_i)} \quad (2.8)$$

En effet, si on considère que les densités volumiques sont peu différentes pour l'alliage AB et les éléments A et B purs, l'atténuation sur l'intensité provenant de la profondeur  $z$  est calculée en considérant que les électrons sont diffusés par une épaisseur  $z_A$  de matériau A pur additionnée d'une épaisseur  $z_B$  de matériau B pur. Ces épaisseurs respectives sont reliées à l'épaisseur totale *via* les relations  $z_i = x_i z$ . Ce qui se traduit par la relation :

$$j(z) = C \exp(-z/\lambda_{AB}) = C \exp(-z_A/\lambda_A) \exp(-z_B/\lambda_B)$$

et on retrouve donc la relation précédente. La correction de rétrodiffusion est moins évidente à apprécier. Les courbes de la figure 2.10 donnent l'erreur maximale possible en fonction du numéro atomique des éléments A et B.



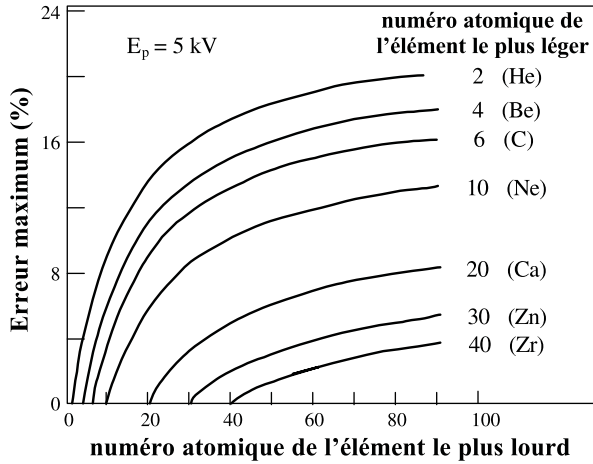


FIG. 2.10 – Erreur maximale causée par la rétrodiffusion en fonction du numéro atomique (d'après [5]).

On remarque ainsi que l'erreur sera faible lorsqu'on travaille avec des éléments de numéros atomiques proches.

En conclusion, il apparaît clairement que le traitement quantitatif de spectres Auger pour déterminer la concentration d'un élément dans un alliage est délicat, principalement à cause de la méconnaissance des termes de rétrodiffusion et des libres parcours moyens. Ce type d'exploitation est donc souvent sujet à caution. Il existe néanmoins des cas où l'erreur commise est faible, à savoir pour des alliages où les matériaux impliqués ont des numéros atomiques proches, et des énergies d'émission Auger proches. C'est le cas d'alliage AB où A et B sont voisins dans le tableau périodique.

### 2.3.3 Quelques questions pratiques

Dans la pratique, il suffit, pour mesurer la quantité relative d'atomes présents, de mesurer la hauteur des pics  $dN(E)/dE$ , cette hauteur étant proportionnelle au nombre de transitions Auger. Néanmoins, il est clair que la hauteur de ces pics dépend de la résolution de l'appareillage, et du pas de mesure : la largeur des pics Auger en mode dérivée étant de quelques eV, il est indispensable d'avoir un pas de mesure en énergie petit. En fonction de ce pas, la hauteur du pic peut fortement varier si les pics sont trop fins. C'est pour cette raison qu'il est parfois préférable de travailler en mode comptage, en mesurant l'aire du pic qui s'étend cette fois sur plusieurs dizaines d'eV. Néanmoins, étant donné qu'en mode comptage direct on récupère tous les électrons secondaires provenant de processus de diffusion inélastique, la sensibilité est

moins bonne qu'en mode dérivée où on ne compte que les électrons Auger (voir le bilan sur la figure 2.11) :

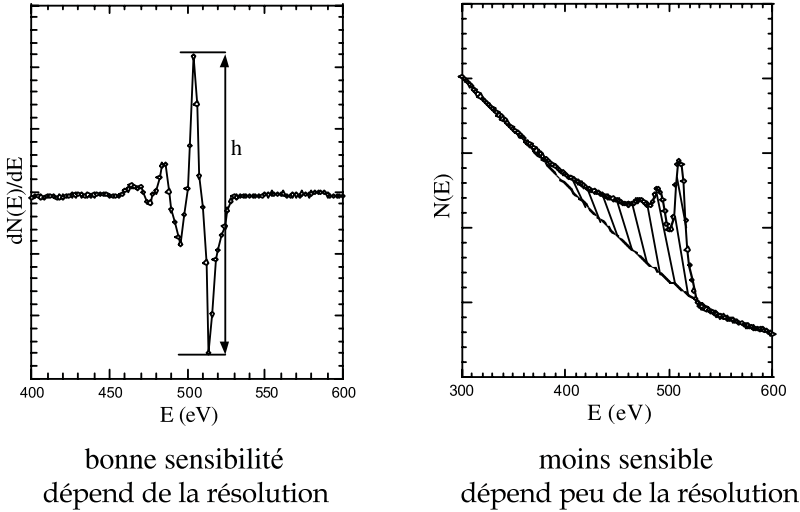


FIG. 2.11 – Spectre Auger en mode dérivée à gauche et en mode comptage à droite. La technique est plus sensible en mode dérivée, les électrons secondaires n'étant pas détectés. Par contre, les mesures quantitatives en mode comptage offrent un meilleur rapport signal sur bruit qu'en mode dérivée, la mesure de la hauteur étant moins précise que la mesure de l'aire sur une grande gamme en énergie.

Dans le même ordre d'idée pratique, l'exploitation quantitative des spectres Auger suppose que l'on connaisse les spectres des éléments purs  $I_\infty$ . On peut les déterminer facilement en réalisant un dépôt uniforme d'épaisseur suffisante pour n'analyser que le matériau voulu. Si ce n'est pas possible, on peut néanmoins l'obtenir à l'aide de la courbe de la figure 2.12, qui donne l'intensité en fonction de  $Z$ , normée sur l'intensité de l'argent :  $\zeta(Z) = I^\infty(Z)/I^\infty(\text{Ag})$ . Cette courbe est donnée pour une énergie incidente de 3 keV. Néanmoins, une telle procédure ne prend pas en compte les caractéristiques du détecteur, contrairement à la mesure directe sur une couche semi-infinie.

Enfin, on peut se demander avec quelle énergie primaire il faut travailler, et avec quel courant incident. La variation de la section efficace d'ionisation varie avec l'énergie primaire et l'énergie de l'électron Auger émis comme le montre la figure 2.13. On remarque que l'énergie primaire optimale se situe entre 2 et 5 keV. Par exemple, si on veut détecter des électrons Auger de 10 à 1500 eV, alors  $E_{\text{max}} = 1500$  eV. Comme la section efficace d'ionisation  $Q_i$  est maximale pour  $E_p/E_i \approx 2$ , on prendra une énergie primaire  $E_p$  de 3000 eV.

D'autre part, on a intérêt à travailler à faible courant primaire afin de ne pas modifier la surface. Typiquement, des courants de l'ordre de quelques

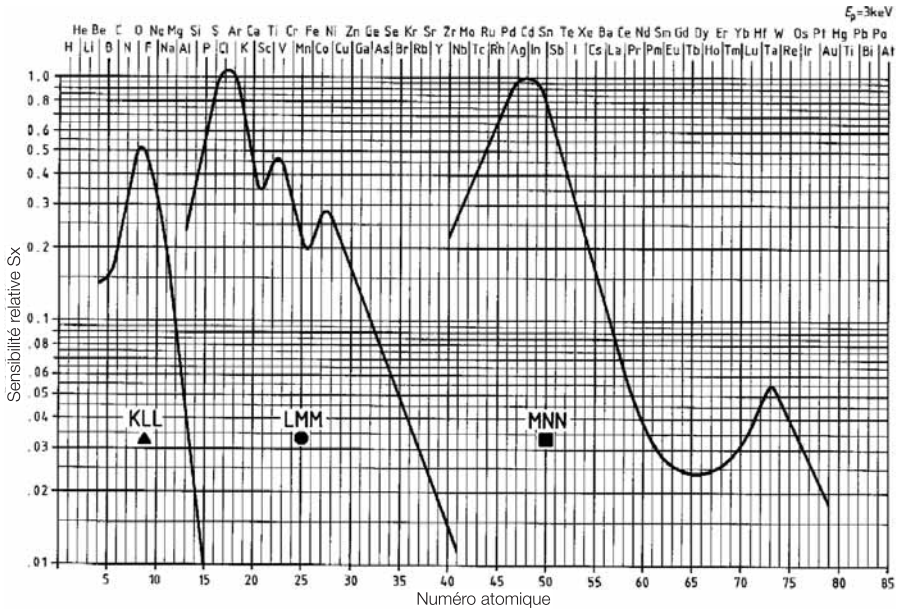


FIG. 2.12 – Sensibilité relative obtenue par rapport à l’argent pour tous les éléments purs donnant des transitions Auger (d’après [3]).

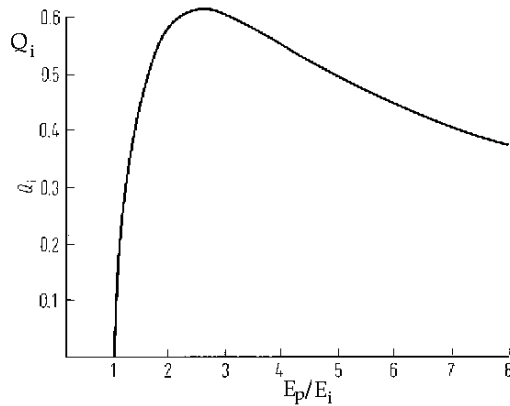


FIG. 2.13 – Section efficace en fonction du rapport de l’énergie dite primaire des électrons excitateurs avec l’énergie de l’électron Auger émis (d’après [5]).

dizaines de nanoampères sont suffisants. Ajoutons qu’il est possible de réaliser de l’imagerie à partir des électrons Auger, mais ceci nécessite des courants plus élevés.



# Chapitre 3

## La spectroscopie de photoélectrons excités par rayons X : l'XPS

### 3.1 Principe général

Le principe de ce type d'analyse est le suivant : on envoie un faisceau de rayons X sur l'échantillon et on détecte les électrons émis. Les différents processus vus dans le paragraphe concernant la spectroscopie Auger sont encore présents, mais en spectroscopie de photoélectrons, on s'intéresse essentiellement aux électrons directement éjectés du cristal sans interaction supplémentaire avec le cristal. On ne s'intéresse donc *a priori* pas aux transitions Auger (qui seront tout de même détectées).

Cette technique permet ainsi de détecter les électrons provenant des différentes couches électroniques de l'atome excité, correspondant à des énergies bien précises qui varient d'un élément chimique à l'autre. De plus, comme en analyse Auger, on détecte des électrons qui ont un libre parcours moyen limité dans la matière. La spectroscopie de photoélectrons est donc de nouveau un moyen de caractérisation chimique de surface au même titre que la spectroscopie Auger, malgré la grande pénétration des rayons X incidents.

Cette technique est plus communément appelée XPS, initiales de X-Ray photoelectron spectroscopy. Néanmoins, cette technique est aussi appelée ESCA, initiales de electron spectroscopy chemical analysis. Cette dénomination, qui est de moins en moins utilisée, vient du fait qu'en XPS, on peut avoir des renseignements sur l'environnement chimique de l'atome, car les énergies des différents niveaux électroniques sont affectées par cet environnement par rapport à l'atome libre (dans un gaz).

En fonction de l'énergie excitatrice, on peut observer des transitions électroniques des niveaux de cœur, mais aussi des électrons proches du niveau de Fermi, qui nécessitent des énergies faibles. On utilise pour cela des sources UV de plus faible énergie, et on parle alors d'UPS, initiales d'ultraviolet photoelectron spectroscopy.

### 3.2 Physique des processus d'excitation

Si le photon incident a une énergie suffisante pour amener l'électron d'un niveau de cœur vers le niveau du vide, l'électron pourra sortir de l'atome. Le bilan des énergies n'est pas tout à fait le même pour un atome excité dans un gaz (atome libre) ou dans un solide (atome lié) où il faut vaincre le potentiel de sortie comme nous l'avons vu dans la première partie. Le schéma de la figure 3.1 permet (sur la base du principe de conservation de l'énergie) de visualiser le lien entre l'énergie du photon incident absorbé, l'énergie de liaison de l'électron dans l'atome et l'énergie cinétique acquise lors du processus d'absorption :

$$\begin{aligned} \text{Ainsi, dans un gaz, on a : } & E_{\text{cin}} = h\nu - E_{\text{liaison}} \\ \text{qui devient dans un solide : } & E_{\text{cin}} = h\nu - E_{\text{liaison}} - W_s \end{aligned} \quad (3.1)$$

où  $W_s$  est le travail de sortie.

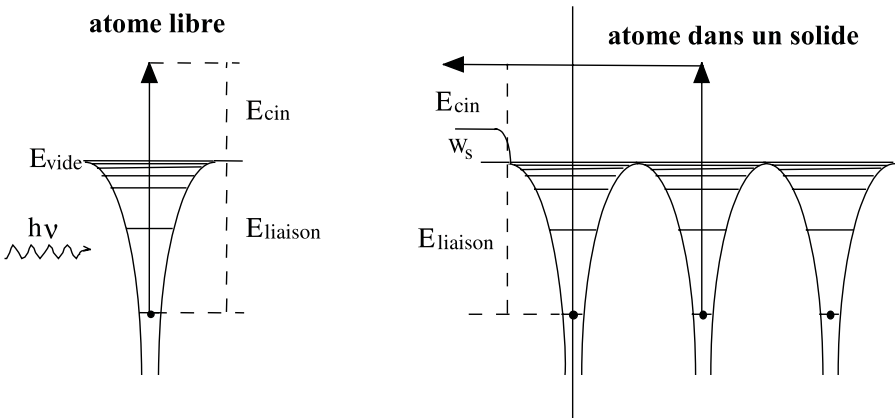


FIG. 3.1 – Bilan énergétique lors de l'absorption d'un photon dans le cas de l'atome seul à gauche et du solide à droite. Le potentiel dû au noyau, ainsi que les niveaux d'énergie des électrons sont schématisés.

Le processus s'inscrit dans un solide à l'équilibre comportant  $N$  électrons. L'excitation provoque l'apparition d'un « trou » de cœur (il manque un électron sur un niveau d'énergie). Ce trou est comblé par réarrangement du nuage électronique et capture d'un électron venant de la masse. La durée du processus fixera la largeur de la raie d'émission. On peut alors se demander si le schéma énergétique de l'atome ou du solide examiné est modifié par la présence de ce trou. Des décalages en énergie vont effectivement s'opérer à cause des corrélations entre électrons pour minimiser l'énergie totale du système à  $N - 1$  électrons. Néanmoins, ces décalages sont très faibles, et nous n'en tiendrons pas compte ici.

L'identification des pics obtenus est réalisée comme en spectroscopie Auger : on dispose de tables qui donnent les spectres XPS pour tous les éléments du tableau périodique (exceptés H et He, qui ont des sections efficaces trop faibles). Les pics des spectres obtenus sont référencés par rapport aux niveaux de cœur dans la nomenclature habituelle (1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d, 4s, 4p, 4d, 4f. . .). Pour obtenir les énergies de liaison des éléments, ainsi que les sections efficaces ou autres renseignements divers, de nombreux sites web sont disponibles (voir par exemple <http://www.lasurface.com>). Un exemple de spectre est donné sur la figure 3.2. Il a été obtenu sur une surface de fer recouverte de deux plans atomiques de MgO, en utilisant le rayonnement  $K_\alpha$  de Al. L'énergie en abscisse est l'énergie cinétique, et nous avons également reporté l'énergie de liaison sans tenir compte du travail de sortie qui n'est pas connu, c'est-à-dire en calculant  $E_l \approx h\nu - E_c$ . En examinant les tables donnant les niveaux d'énergie pour chaque élément pur, on identifie aisément le premier pic à faible énergie cinétique (donc forte énergie de liaison) comme provenant du niveau 1s de Mg. Puis apparaissent les transitions de cœur  $2p^{1/2}$  et  $2p^{3/2}$  du fer. Enfin, on observe le pic 1s de l'oxygène.

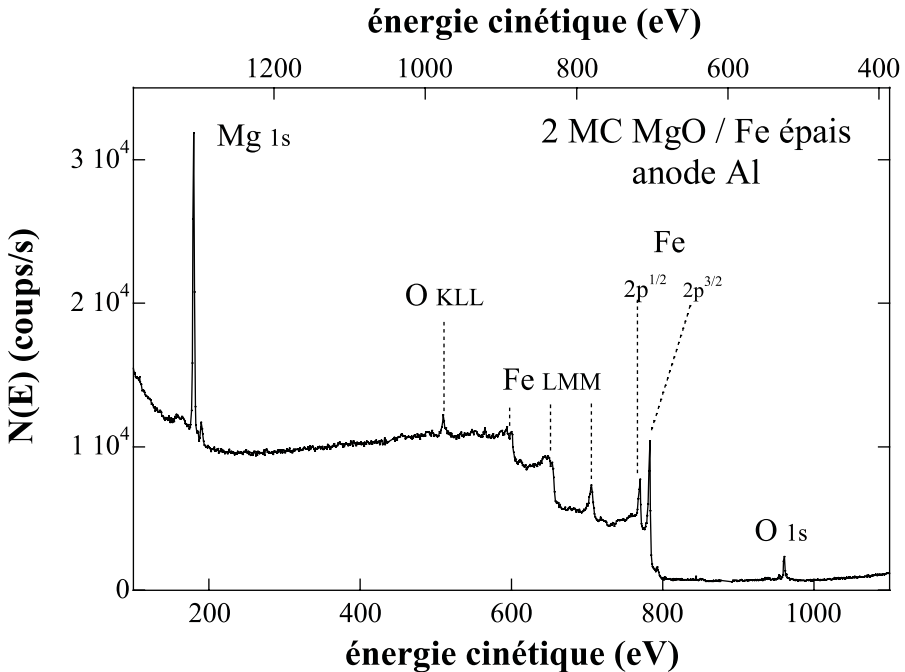


FIG. 3.2 – Exemple de spectre XPS. Les différentes transitions sont indexées et mettent en évidence la présence de Mg, O et Fe (mesure effectuée au LPM-Nancy).

En outre, on observe des pics qui ne correspondent pas à des photoélectrons provenant de niveaux de cœur. En fait, ces pics proviennent des transitions Auger *KLL* de l'oxygène et *LMM* du fer. Il faut donc noter qu'en XPS les électrons Auger sont également détectés. On aura ainsi des pics correspondant à des énergies de liaison qui ne correspondent pas à des niveaux de cœur connus. Pour identifier les photoélectrons des électrons Auger sur un spectre, il suffit d'enregistrer un second spectre réalisé avec une source d'excitation *X* d'énergie différente : dans ce cas, l'énergie cinétique des électrons Auger ne va pas varier (on a vu que le processus Auger ne dépendait pas de l'énergie incidente), alors que l'énergie cinétique des photoélectrons va varier. Ainsi, grâce aux deux spectres obtenus avec deux énergies d'excitation différentes, on identifiera les pics provenant de photoélectrons et les pics provenant d'électrons Auger.

Notons que l'exemple (figure 3.2) de deux plans atomiques de MgO sur une couche tampon de fer permet d'illustrer la grande sensibilité de la technique : le MgO est parfaitement détecté malgré la très faible quantité de matière analysée.

## 3.3 Instrumentation

### 3.3.1 Les sources

Dans les laboratoires, on utilise des tubes à rayons X dans lesquels un faisceau d'électrons de quelques keV percute une anode. Ces électrons de grande énergie vont pouvoir arracher des électrons de cœur de l'anode, un rayonnement étant alors émis au cours de la désexcitation. Évidemment, il est intéressant d'obtenir un rayonnement de grande énergie pour pouvoir exciter le maximum d'électrons dans le matériau étudié, et particulièrement ceux des seuils *K*, qui demandent le plus d'énergie. En raison de la forte intensité d'émission obtenue, on utilise des cibles d'aluminium et de magnésium dont la désexcitation vers les seuils *K* donnent des photons d'énergie 1486,6 et 1253,6 eV respectivement (transitions  $K_{\alpha}$  d'Al et Mg). Se superpose à ces radiations un fond continu (émission de rayons X par freinage des électrons excitateurs) que l'on stoppe par un film mince d'Al ou Be, matériaux qui sont suffisamment transparents aux rayonnements  $K_{\alpha}$  d'Al et Mg.

Avec de telles sources, on aura accès aux niveaux de cœur des atomes, mais pas aux niveaux d'énergie proches du niveau de Fermi. En effet, pour ces niveaux de faible énergie, les niveaux d'énergie sont proches les uns des autres, voire constituent une bande d'énergie. Il faut donc une très bonne résolution en énergie pour pouvoir séparer des niveaux proches. De plus, avec de telles sources, l'énergie cinétique de ces électrons est alors très grande, et ils ne seront pas détectés car la sensibilité des détecteurs chute fortement avec l'énergie des électrons détectés. Pour examiner ces niveaux proches du niveau de Fermi, on utilise alors des sources de rayonnement UV (obtenu par décharge



dans un gaz rare), qui émettent des rayons X avec des énergies de l'ordre de la centaine d'eV. Les photoélectrons ont alors des énergies cinétiques faibles, rendant la détection efficace.

Les différentes caractéristiques des sources usuelles sont données dans le tableau suivant :

radiation	énergie (eV)	largeur (eV)
He I	21,21	< 0,01
He II	40,21	< 0,01
Mg $K_\alpha$	1253,6	0,7
Al $K_\alpha$	1486,6	0,85

Il existe également des sources à large bande spectrale appelée synchrotron. De telles sources sont très coûteuses et nécessitent des infrastructures spécifiques. Elles procurent néanmoins des photons d'énergie accordables (typiquement de 200 eV à 100 keV) avec des intensités sans commune mesure avec les appareils de laboratoire (on parle également de brillance, qui correspond au nombre de photons X émis par unité de temps et par unité d'angle solide). De plus, on obtient un rayonnement fortement polarisé, ce qui n'est pas le cas des sources classiques dont la polarisation est faible. Le principe de fonctionnement d'un synchrotron est expliqué dans la partie 4. Il existe deux synchrotrons en France (SOLEIL en construction à Saclay, ESRF à Grenoble), et à peu près une cinquantaine dans le monde. La résolution est excellente ( $\Delta E/E = 10^{-3}$  à  $10^{-5}$  selon les besoins). Ces sources sont à la disposition des laboratoires (on parle de grands instruments). Ce type de sources à rayons X de longueur d'onde accordable a permis de développer un grand nombre de techniques de caractérisation de surface (EXAFS de surface, diffraction de surface, dichroïsme magnétique circulaire, photodiffraction, diffusion diffuse de rayons X, photoémission, etc.). Nous aborderons certaines de ces techniques dans la partie 4.

### 3.3.2 Influence du travail de sortie du détecteur

Pour les appareils de laboratoire, on utilise les mêmes détecteurs qu'en spectroscopie Auger alors qu'avec le rayonnement synchrotron, du fait de la forte brillance du rayonnement incident et donc du très grand nombre de processus d'excitation créés, d'autres techniques de détection peuvent être utilisées : mesure du courant total de compensation dans l'échantillon, mesure du signal de fluorescence, détection des électrons éjectés... (voir partie 4).

Intéressons-nous à l'effet du travail de sortie sur la mesure de l'énergie cinétique des électrons émis. À cette fin il est utile de reprendre le bilan énergétique proposé sur la figure 3.1 en y incluant le détecteur. La situation est schématisée sur la figure 3.3. Tout le système étant à l'équilibre thermodynamique, les niveaux de Fermi de l'échantillon et du détecteur sont égaux. On remarque ainsi que, le travail de sortie de l'analyseur intervenant, l'énergie

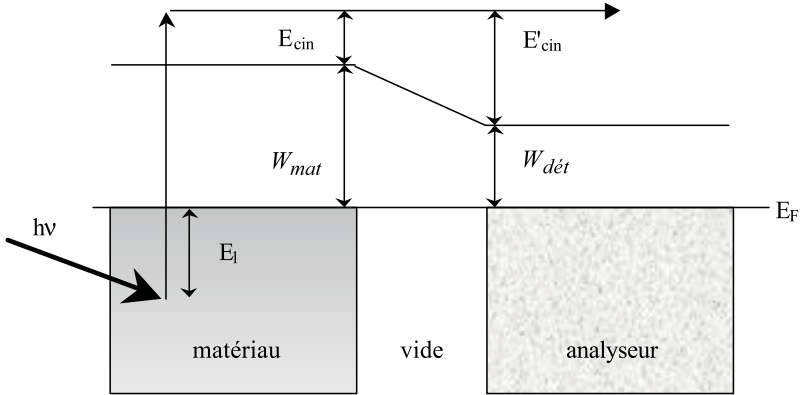


FIG. 3.3 – Schéma montrant que l'énergie cinétique des électrons détectés dans l'analyseur dépend en fait du travail de sortie de l'analyseur et non de celui du matériau sondé.

cinétique analysée n'est pas celle de l'électron dans le vide. Plus précisément le bilan énergétique (3.1) n'est plus valable et devient :

$$E'_{cin} = h\nu - E_{liaison} - W_{dét} \quad (3.2)$$

L'énergie cinétique analysée dépend donc du travail de sortie du détecteur mais ne dépend pas du travail de sortie du matériau. Ce qui n'était pas intuitif !

Le travail de sortie du matériau peut cependant être obtenu à partir de la mesure de la largeur du spectre XPS dans le cas simple d'un métal (nous verrons par la suite ce qu'il en est pour un oxyde ou un semi-conducteur). Examinons en effet le spectre en énergie cinétique obtenu sur l'analyseur en fonction de la densité d'états initiale (voir figure 3.4). L'énergie cinétique maximale est obtenue lorsque l'énergie de liaison est nulle (c'est-à-dire pour les électrons situés au niveau de Fermi). La valeur minimale de l'énergie cinétique correspond aux électrons sortant du matériau avec une énergie cinétique nulle dans le vide au niveau de l'échantillon. On peut donc écrire :

$$\begin{cases} E_{cin}|_{max} &= h\nu - W_{dét} \\ E_{cin}|_{min} &= W_{mat} - W_{dét} \end{cases} \quad \text{d'où} \quad \Delta E_{cin} = h\nu - W_{mat} \quad (3.3)$$

L'expression de  $E_{cin}|_{min}$  montre que l'énergie cinétique minimale des électrons ne peut être positive que lorsque  $W_{mat} > W_{dét}$  (voir figure 3.3). Notons que la largeur du spectre  $\Delta E_{cin}$  permet d'obtenir la valeur du travail de sortie du matériau considéré (sauf lorsque  $W_{mat} < W_{dét}$  auquel cas la valeur minimale de l'énergie cinétique est nulle et la largeur du spectre sans signification en terme de travail de sortie). Il nous faut cependant noter que généralement l'excitation d'électrons secondaires (dans l'analyseur) d'énergie plus faible que

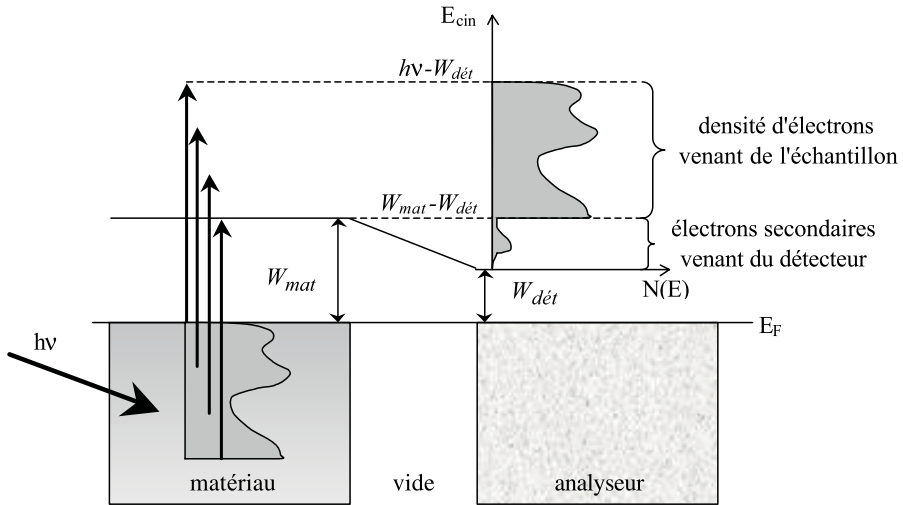


FIG. 3.4 – Schéma montrant la densité d'électrons mesurée en fonction de l'énergie cinétique des électrons détectés. L'énergie des photons incidents étant fixée à  $h\nu$ , seule une bande d'états du matériau de largeur  $h\nu - W_{mat}$  est sondée. On détecte également des électrons secondaires provenant du détecteur mais dont l'intensité est beaucoup plus faible.

$E_{cin}|_{min}$  peuvent apparaître sur le spectre expérimental (figure 3.4) ce qui peut limiter la précision de la mesure du travail de sortie. Précisons que le même type de mesure peut être également effectué en spectroscopie Auger.

## 3.4 Mesure quantitative

### 3.4.1 Niveaux de cœur (XPS)

On peut déterminer les espèces chimiques présentes avec une sensibilité similaire, voire meilleure qu'en spectroscopie Auger : on peut détecter typiquement jusqu'à 0,1 monocouche avec des appareils de laboratoire (cette règle n'est pas stricte car cela dépend des sections efficaces d'absorption), jusqu'à moins de 0,01 monocouche avec une source synchrotron. On peut utiliser le même formalisme que celui utilisé en spectroscopie Auger, si ce n'est qu'ici la correction de rétrodiffusion n'a pas lieu d'être. On peut donc reprendre les équations de la spectroscopie Auger en éliminant  $r_M$ . Comme en spectroscopie Auger, on obtiendra facilement des concentrations relatives, plus difficilement des concentrations absolues.

### 3.4.2 Niveaux de valence (UPS)

Cette technique est très utilisée dans l'étude des surfaces, car nous avons vu que la présence d'une surface peut provoquer l'apparition de nouveaux états énergétiques par rapport au volume. De même, les spectres UPS sont extrêmement sensibles à toute contamination de la surface, puisque (1) de nouveaux états énergétiques correspondant à l'espèce adsorbée apparaissent, (2) le spectre de la surface initiale pure peut être modifié par les liaisons chimiques entre la surface et le contaminant. L'étude des propriétés électroniques d'une surface en UPS permet donc d'accéder à l'interaction entre les électrons proches du niveau de Fermi de la surface et les électrons externes de l'espèce chimique présente en surface (liaison faible – physisorption –, liaison forte – chimisorption –).

Les spectres UPS représentés sur la figure 3.5 illustrent ces propos. Un film monocristallin de fer orienté selon (001) est analysé par UPS avant, puis après dépôt de deux plans atomiques de MgO (001). MgO est un matériau isolant caractérisé par un gap d'environ 8 eV, correspondant à une densité d'état nulle sur 4 eV en dessous du niveau de Fermi  $E_F$ . Ainsi, entre  $E_F$  et  $E_F - 4$  eV, on est sensible à la densité d'état du fer sous le MgO. Le signal provenant de MgO est énorme par rapport à celui du fer sous-jacent, illustrant une fois de plus la sensibilité de la technique à la surface. Par ailleurs, on peut noter l'influence de

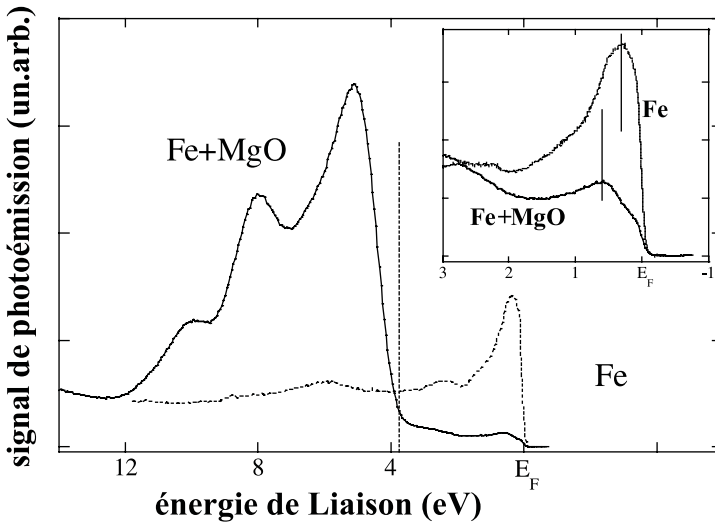


FIG. 3.5 – Spectres XPS obtenus sur une surface de fer monocristallin orienté selon (001) d'une part non recouvert (pointillé), et d'autre part recouvert de deux plans atomiques de MgO (trait plein). Le pic dans la densité d'état correspond aux électrons 3d du fer. On remarque en insert le déplacement de ce pic lorsqu'on recouvre de MgO. (d'après [6]).

la présence de MgO sur le spectre du fer grâce à la différence entre les densités du fer non recouvert et du fer recouvert (voir insert figure 3.5). L’exploitation complète du spectre consiste à émettre des hypothèses sur la chimie de la surface ou de l’interface, à calculer la structure de bande ainsi obtenue, et à la comparer à l’expérience.

Il est légitime compte tenu des relations (3.1) et (3.3), de se poser la question de la détermination du niveau de Fermi, notamment dans le cas des oxydes ou des semi-conducteurs. Dans le cas d’un métal (voir figure 3.4), les électrons de plus grande énergie cinétique sont ceux provenant de  $E_F$ . On peut ainsi transformer l’échelle des énergies cinétiques en énergie de liaison sans aucune difficulté. Ce n’est pas le cas des oxydes ou semi-conducteurs, pour lesquels le niveau de Fermi est dans la bande interdite (où de ce fait il n’y a pas de densité d’états). En pratique, comme à l’équilibre thermodynamique le niveau de Fermi du détecteur coïncide avec celui du matériau, il suffit de connaître le niveau de Fermi du détecteur pour définir celui du matériau. En d’autres termes, la détermination de  $E_F$  ne correspond finalement qu’à une procédure de calibration de l’appareil. Comme la mesure à température nulle n’est pas possible, la mesure est effectuée sur un métal ayant une densité d’état sensiblement constante jusqu’au niveau de Fermi, et on modélise le saut de la densité d’état autour de  $E_F$  à la température  $T$  par la fonction de Fermi  $1/(1 + \exp \beta (E - E_F))$ . Un matériau comme l’or est généralement choisi pour cette calibration.

### 3.4.3 États de surface

L’UPS permet de déterminer les états d’énergie liés à la présence de la surface, dont nous avons justifié l’existence dans la partie I. Pour cela, des expériences résolues en angle sont nécessaires. On parle d’ARUPS, pour Angle Resolved Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy. Le principe est basé sur la remarque suivante : seuls les électrons éjectés dans la direction de l’analyseur sont détectés. On considère que l’électron éjecté dans le vide a un vecteur d’onde  $\vec{K}$ , alors qu’il a un vecteur d’onde  $\vec{k}$  dans le matériau. Ainsi selon le schéma de la figure 3.6, seuls les électrons ayant le vecteur  $K_{//} = K \sin \theta$  seront détectés. Les électrons éjectés sont libres donc  $K_{//}$  et  $E_{cin}$  sont liés par la relation classique :

$$K_{//} = \frac{\sqrt{2mE_{cin}}}{\hbar} \sin \theta \tag{3.4}$$

Comme nous l’avons expliqué dans le paragraphe précédent, la connaissance de  $E_F$  permet de calculer l’énergie de liaison considérée. Reste maintenant à déterminer le vecteur d’onde  $k$  (de composantes  $k_{//}$  et  $k_{\perp}$ ) dans le matériau. Pour cela, on considère les relations de continuité des fonctions d’onde au passage de la surface,  $\exp i\vec{k}_{//}\vec{r}_n = \exp i\vec{K}_{//}\vec{r}_n$  (où  $\vec{r}_n$  donne les positions des atomes de surface), impliquant la continuité des composantes parallèles à la

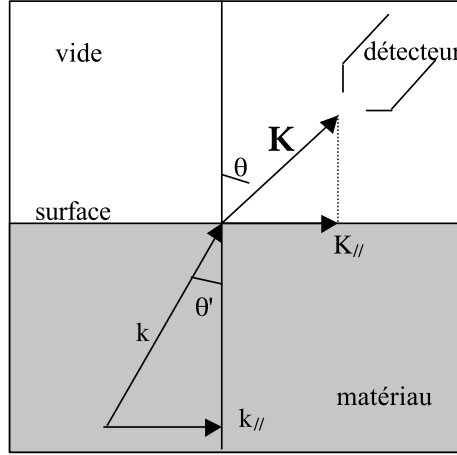


FIG. 3.6 – Géométrie de la détection UPS.

surface (à un vecteur du réseau réciproque près) des vecteurs d'onde. Ainsi :

$$\vec{K}_{//} = \vec{k}_{//} + \vec{G} \quad \text{où } \vec{G} \text{ est un vecteur du réseau réciproque.} \quad (3.5)$$

Notons qu'il n'existe aucune relation de continuité pour  $k_{\perp}$  et  $K_{\perp}$ . On obtient donc la relation de dispersion  $E_{\text{liaison}}(k_{//})$ . La relation de dispersion complète de volume serait  $E_{\text{liaison}}(\vec{k})$  et non pas la relation  $E_{\text{liaison}}(k_{//})$  que nous venons d'obtenir. Notons cependant que les états de surface sont bien évidemment localisés à la surface, c'est-à-dire sont caractérisés par une composante  $k_{\perp}$  nulle. Ainsi l'obtention de  $E_{\text{liaison}}(k_{//})$  donne exactement la courbe de dispersion des états de surface.

Nous donnons en figure 3.7 les courbes de photoémission selon l'angle  $\theta$  ainsi que le diagramme d'énergie en fonction de  $k$  obtenues sur la surface de Ag(111). La partie grisée du diagramme de dispersion donne les états occupés du volume. On observe donc bien que l'état de surface se situe dans un gap du diagramme d'énergie du volume. Notons que dans l'exemple de la figure 3.7, l'état de surface peut être ajusté par une parabole d'équation :

$$E_s = \frac{\hbar^2 k_{//}^2}{2m^*} - E_0 \quad \text{avec } m^* = 0,46m_e \quad \text{et } E_0 = 0,39 \text{ eV} \quad (3.6)$$

L'état de surface ainsi déterminé expérimentalement est donc très bien décrit dans le cadre de la théorie des électrons presque libres.

Il convient cependant de terminer cette présentation de l'ARUPS par une remarque très importante concernant la réalisation technique d'une telle expérience. En effet, elle nécessite *une très bonne résolution angulaire*. Si on veut

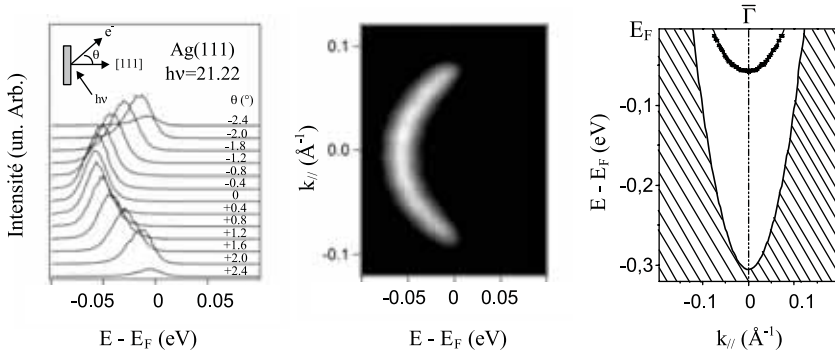


FIG. 3.7 – Spectres UPS de Ag(111) enregistrés pour différents angles (à gauche), image sur le détecteur 2D (au centre) et diagramme d'énergie correspondant (à droite) (Y. Fagot-Révurat).

par exemple un point sur la courbe de dispersion tous les  $\Delta k_{\min} = 0,1 \text{ nm}^{-1}$ , on doit avoir, dans le cas du cuivre (111), pour  $h\nu = 11,8 \text{ eV}$  et  $E_{\text{cin}} = 8 \text{ eV}$  :

$$\Delta\theta = \frac{\hbar\Delta k}{\sqrt{2mE_{\text{cin}}}} \frac{1}{\cos\theta} = 0,007 \text{ rad} = 0,4^\circ$$





# Chapitre 4

## Techniques de diffraction de surface LEED et RHEED

### 4.1 Principe

En raison des problèmes de contamination qui peuvent modifier fortement la surface à observer, nous avons vu qu'il était nécessaire, pour étudier une surface, de travailler dans des conditions dites d'ultra-vide. Ceci permet d'utiliser les électrons comme sonde de surface, ce qui compte tenu des propriétés d'interaction électrons/matière, ne serait pas possible sans être sous vide. En particulier, il est donc possible d'utiliser des électrons pour étudier par diffraction la cristallographie de surface. On peut également utiliser d'autres sources comme les rayons X, ou des atomes légers comme l'hélium.

La diffraction de rayons X est un outil peu utilisé pour l'étude des surfaces parce qu'ils pénètrent profondément dans la matière et que donc la contribution de surface est faible (si ce n'est dans des conditions particulières d'incidence rasante comme nous le verrons dans la partie 4). Ajoutons de plus que l'asservissement de la trajectoire d'un faisceau X est complexe et coûteuse. Les électrons ou atomes légers ne présentent pas ces inconvénients, puisqu'ils interagissent beaucoup plus fortement avec la matière. Pour la même raison, ils pénètrent donc très peu dans la matière ce qui en font des outils privilégiés d'étude des surfaces.

La diffraction d'atomes légers – essentiellement l'hélium – ne donne des renseignements que sur le dernier plan atomique constituant la surface, alors que les électrons peuvent pénétrer sur plusieurs plans atomiques et ressortir du matériau. La diffraction d'He est donc *a priori* la meilleure technique mais la réalisation de faisceaux monochromatiques et la détection des atomes légers diffusés par la surface est plus complexe que la création et la détection d'un faisceau d'électrons. Il suffit de chauffer un filament de tungstène pour émettre des électrons. Rendre monochromatique un faisceau d'électrons n'est pas non plus très difficile puisque ce sont des particules chargées. Enfin, la

détection peut être réalisée très facilement en utilisant un écran recouvert d'un matériau qui fluoresce lorsqu'il reçoit des électrons. C'est en raison de sa compatibilité avec les exigences de vide, et de sa simplicité de mise en œuvre que la diffraction électronique s'est imposée comme principale méthode d'étude des surfaces.

Le principe est exactement le même qu'en diffraction de rayons X. On envoie un faisceau monocinétique d'électrons (dont la longueur d'onde associée est de l'ordre d'une distance interatomique comme nous allons le voir) sur l'échantillon. La diffusion des atomes arrangés périodiquement conduit à des interférences constructives entre les ondes diffusées par les atomes pour les conditions de Bragg. Il existe deux types d'appareillage concernant les surfaces : les appareils utilisant des électrons de faible énergie (quelques dizaines d'eV), dénommés LEED – *low energy electron diffraction* –, et les appareils utilisant des électrons de haute énergie (de 10 à 40 keV), appelés RHEED – *reflection high energy electron diffraction* –.

## 4.2 Diffraction sur une surface bidimensionnelle : approche simplifiée

En trois dimensions, le diagramme de diffraction est obtenu en faisant l'intersection entre la sphère d'Ewald et le réseau réciproque. Rappelons que cette méthode repose sur deux équations simples de la diffraction. Premièrement, la diffraction est élastique, ce qui veut dire que le vecteur d'onde diffusé  $\vec{k}_f$  a la même norme que le vecteur d'onde incident  $\vec{k}_i$ . Les vecteurs  $\vec{k}_f$  possibles ont donc leur extrémité sur une sphère de rayon  $k_i$ . De plus, pour qu'il y ait interférence constructive des ondes diffusées par tous les atomes du cristal, il faut que la différence entre  $\vec{k}_f$  et  $\vec{k}_i$  soit un vecteur du réseau réciproque. Le lieu géométrique des solutions du problème est donc l'intersection entre la sphère d'Ewald et le réseau réciproque.

En 2D, la démarche est identique à celle utilisée en 3D (si on travaille en diffusion élastique). Néanmoins, le réseau réciproque n'est alors plus un réseau 3D de points. Pour comprendre cela, imaginons la situation suivante : prenons un cristal 3D, et augmentons la distance entre les plans d'une famille  $\{hkl\}$  de façon à les envoyer à l'infini. On obtient un seul plan  $(hkl)$ , et donc une surface constituée d'un plan  $(hkl)$ . Que se passe-t-il dans le réseau réciproque ? Les nœuds du réseau réciproque vont alors se rapprocher (si  $d(hkl)$  tend vers l'infini,  $q(hkl) = 2\pi/d(hkl)$  tend vers zéro) et on obtient ainsi des droites dans la direction  $[hkl]$  passant par les nœuds du réseau réciproque 2D du plan  $(hkl)$ , comme le montre la figure suivante 4.1.

On peut également montrer que ce résultat provient de la disparition de la condition de diffraction selon la normale à la surface. En effet, l'amplitude de l'onde diffusée s'écrit sous la forme (où le facteur  $f_j$  est le facteur de diffusion

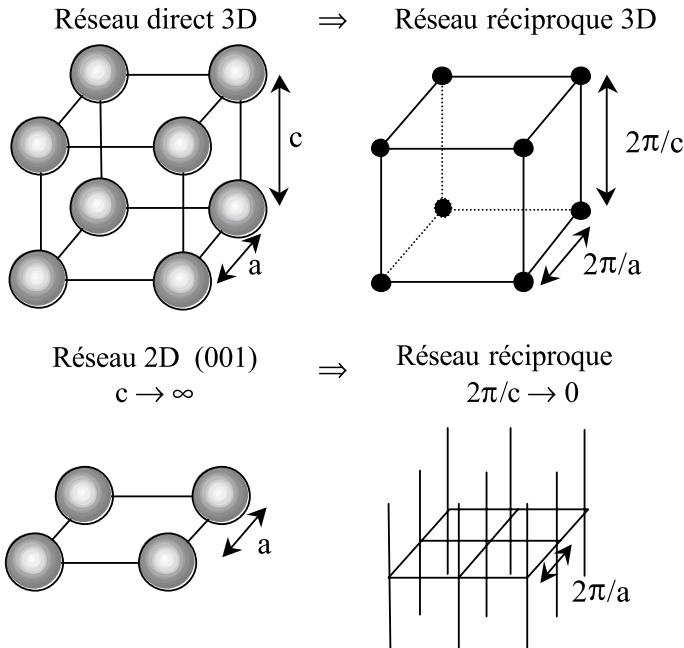


FIG. 4.1 – Exemples de réseaux directs et réseaux réciproques correspondants. Noter que si pour un cristal 3D le réseau réciproque est formé de points, pour un cristal 2D il est formé de tiges perpendiculaires à la surface.

atomique, voir aussi partie 4) :

$$F(q) = \sum_{j \text{ atomes}}^N f_j \exp i\vec{q}\vec{r}_j \quad \text{avec} \quad \vec{q} = \vec{k}_f - \vec{k}_i \quad \text{et} \quad \|\vec{k}_f\| = \|\vec{k}_i\| \quad (4.1)$$

la dernière condition traduisant la conservation de l'énergie (diffusion élastique). Lorsque  $N$  tend vers l'infini, cette somme n'est pas nulle si et seulement si le terme de l'exponentielle est un multiple de  $2\pi$ , c'est-à-dire si  $q$  est un vecteur du réseau réciproque. Soit  $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$  la base décrivant le réseau du matériau considéré. Il lui correspond une base décrivant le réseau réciproque  $(\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*)$  définie par :

$$\begin{aligned} \vec{a} \cdot \vec{a}^* &= \vec{b} \cdot \vec{b}^* = \vec{c} \cdot \vec{c}^* = 2\pi \\ \vec{a} \cdot \vec{b}^* &= \vec{a} \cdot \vec{c}^* = \vec{b} \cdot \vec{a}^* = \vec{b} \cdot \vec{c}^* = \vec{c} \cdot \vec{a}^* = \vec{c} \cdot \vec{b}^* = 0 \end{aligned} \quad (4.2)$$

Soient  $(h, k, l)$  les coordonnées d'un vecteur du réseau réciproque et  $(m, n, p)$  les coordonnées d'un atome dans le réseau. Si  $q$  est un vecteur du réseau réciproque, le produit scalaire  $\vec{q} \cdot \vec{r}_j = 2\pi (hm + kn + lp)$  est bien un multiple

de  $2\pi$ . Que devient cette condition à deux dimensions ? Considérons que l'axe  $z$  est confondu avec la normale à la surface. Dans ce cas,  $\vec{r}_j = m\vec{a} + n\vec{b}$  (pas d'atomes selon  $z$ ), et la condition de diffraction implique  $hm + kn = 2\pi N$ . Les composantes du vecteur  $q$  dans le plan de la surface doivent donc appartenir au réseau réciproque 2D défini par :

$$\vec{a} \cdot \vec{a}^* = \vec{b} \cdot \vec{b}^* = 2\pi \quad \text{et} \quad \vec{a} \cdot \vec{b}^* = \vec{b} \cdot \vec{a}^* = 0 \quad (4.3)$$

En revanche, il n'y a aucune condition sur  $l$  (sur  $q_z$ ). Le réseau réciproque est donc constitué de droites parallèles à l'axe  $z$  et passant par le réseau réciproque 2D. Ce raisonnement n'est valable que si on ne considère qu'un seul plan atomique. Dans le cas où le rayonnement incident sonde plusieurs plans atomiques, la situation devient intermédiaire entre le cas idéal 2D et le cas 3D. Le réseau réciproque sera alors constitué de tiges de diffraction modulées en intensité autour des pics de diffraction correspondant au réseau 3D : on parle de tige de troncature.

Une démonstration rigoureuse de ce raisonnement intuitif est donnée dans la quatrième partie concernant la diffraction de rayons X sur une surface. En tout état de cause, dans le cas de la diffraction des électrons, on est très proche du cas 2D, surtout en RHEED comme nous allons le voir.

## 4.3 Grandeurs caractéristiques

### 4.3.1 Longueur d'onde

Les électrons sont émis à partir d'un filament en général en tungstène chauffé à plus de 2000 °C afin d'obtenir un bon rendement d'émission. Ces électrons sont ensuite accélérés par la haute tension  $V$ , leur énergie  $E$  s'écrivant alors dans le cas non relativiste :

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = eV \quad \text{d'où} \quad \lambda = \frac{h}{\sqrt{2meV}} \quad (4.4)$$

Ainsi, pour une tension variant entre 50 V et 40 kV, la longueur d'onde varie entre 0,2 et 0,006 nm. Dans le cas des fortes accélérations en RHEED (pour  $V = 40$  kV, la vitesse des électrons obtenue avec le calcul classique donne 0,4 fois la vitesse de la lumière!), le calcul correct doit s'effectuer dans le cadre de la théorie relativiste. L'énergie de l'électron accéléré est alors  $E = mc^2 = \sqrt{p^2 c^2 + m_0^2 c^4}$ , la quantité de mouvement  $p = h/\lambda$ , et on a alors :

$$\Delta E = \sqrt{p^2 c^2 + m_0^2 c^4} - m_0 c^2 = eV$$

d'où

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2meV}} \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{eV}{2m_0 c^2}}} \quad (4.5)$$

Après calcul, on se rend compte que cette correction relativiste n'est que de 2 % à  $V = 40$  kV. Le calcul classique reste donc valide, et nous n'utiliserons que l'expression classique par la suite.

### 4.3.2 Écarts entre points de diffraction

Nous nous proposons d'établir la distance entre deux points de diffraction, ce qui va conditionner la géométrie du système. Plaçons-nous dans une géométrie arbitraire où le faisceau d'électrons arrive parallèlement à l'échantillon. Le faisceau diffracté fait ainsi un angle  $\alpha$  avec la direction du faisceau incident, cet angle étant relié simplement à la distance entre l'écran de détection et la distance entre la tache donnée par le faisceau direct et le faisceau diffracté. Ce faisceau diffracté correspond à une condition de coïncidence entre la sphère d'Ewald et le réseau réciproque, ce qui donne la loi de Bragg, que l'on écrit sous la forme  $\vec{q} = \vec{k}_f - \vec{k}_i = \vec{G}$ , où  $\vec{G}$  est un vecteur du réseau réciproque (voir schéma sur la figure 4.2).

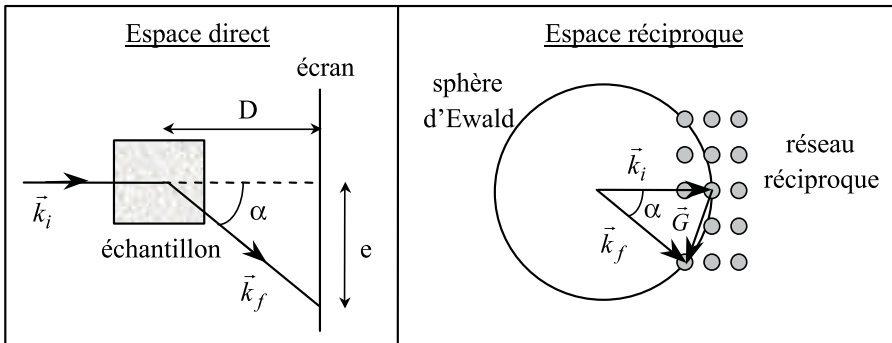


FIG. 4.2 – Géométrie d'une expérience de diffraction (à gauche), et construction d'Ewald (à droite) des faisceaux diffractés.

D'après la figure 4.2, on peut écrire dans le réseau direct :

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{e(hkl)}{D} \quad (4.6)$$

où  $e(hkl)$  est la distance, sur l'écran, entre le faisceau direct et la tache correspondant au plan  $(hkl)$ . De même dans le réseau réciproque :

$$\sin \frac{\alpha}{2} = \frac{\|\vec{G}(hkl)\|}{2\|\vec{k}_i\|} = \frac{\lambda}{2d(hkl)} \quad \text{en posant} \quad \|\vec{G}(hkl)\| = \frac{2\pi}{d(hkl)} \quad (4.7)$$

$\vec{G}$  est donc un vecteur du réseau réciproque. Notons que cette seconde relation n'est autre que la loi de Bragg usuelle (en posant  $2\theta = \alpha$ ). On obtient ainsi

par simple application des relations de trigonométrie la relation suivante entre les grandeurs de l'espace direct et les grandeurs de l'espace réciproque :

$$1 + \left( \frac{D}{e(hkl)} \right)^2 = \frac{1}{\left( \frac{\lambda}{d(hkl)} \right)^2 \left( 1 - \left( \frac{\lambda}{2d(hkl)} \right)^2 \right)} \quad (4.8)$$

qui devient si  $\lambda \ll d$  (cas du RHEED par exemple) :

$$\frac{e(hkl)}{D} \cong \frac{\lambda}{d(hkl)} \quad (4.9)$$

On peut ainsi calculer l'écart entre deux points de diffraction en fonction de la longueur d'onde du faisceau et la distance échantillon-écran. Étant donné que la taille d'un écran est typiquement de 10 cm, et que la distance entre atomes est de l'ordre de 0,2 nm, la valeur de la longueur d'onde conditionne la distance entre l'échantillon et l'écran (pour que le point de diffraction soit effectivement sur l'écran!). On peut ainsi faire le bilan suivant :

techniques	$\lambda$ (nm)	D
LEED	0,2	De l'ordre de $e$
RHEED	0,01	jusqu'à $20 \times e!$

Cette contrainte géométrique montre la différence majeure entre les deux techniques : en LEED, il est difficile par exemple de déposer un matériau sur l'échantillon et de suivre l'évolution de la croissance en diffraction, le détecteur devant être près de l'échantillon. Ce n'est pas le cas du RHEED, le suivi en cours de croissance constituant son principal avantage.

### 4.3.3 Profondeur de pénétration

Reprenons la courbe des libres parcours moyens des électrons dans la matière vue en spectroscopie Auger (figure 2.5). On s'aperçoit ainsi qu'en LEED (quelques dizaines d'eV), le libre parcours moyen est faible (deux à cinq plans atomiques). On est donc bien sensible à la surface, mais on « voit » tout de même un peu le volume. Le réseau réciproque en LEED est donc intermédiaire entre un réseau 2D parfait et un réseau 3D : il est constitué de bâtonnets modulés en intensité autour des taches de diffraction du réseau réciproque 3D.

En RHEED, on est *a priori* encore moins sensible à la surface qu'en LEED puisque le libre parcours moyen est de plusieurs dizaines de plans atomiques. Il est donc nécessaire, pour étudier la surface, de travailler en incidence rasante. Calculons l'angle maximum autorisé en RHEED pour n'être sensible qu'à la surface. Avec une tension de  $V = 40$  kV le libre parcours moyen des électrons,  $\delta$ , est de l'ordre de 10 nm. La longueur de pénétration est donc

typiquement de  $3\delta = 30$  nm. L'angle d'incidence maximum  $\varphi$  pour n'être sensible qu'aux deux premiers angström est ainsi donné par  $\varphi = 2h/3\delta \sim 1^\circ$ . Ainsi, si la surface de l'échantillon est plane à l'échelle atomique, les renseignements donnés par le RHEED en incidence rasante ne concerneront que le dernier plan atomique et on observera donc vraiment le réseau réciproque 2D. On l'observe effectivement dans la pratique pour des surfaces planes sur de grandes échelles. Par contre, dès qu'on effectue un dépôt dans le domaine de la monocouche, la surface est « rugueuse » à l'échelle d'un plan atomique et la troisième dimension apparaîtra sous forme de modulation ou de spots sur les tiges de diffraction.

#### 4.3.4 Cohérence du faisceau d'électrons

La longueur de cohérence spatiale du faisceau est une donnée importante d'un dispositif de diffraction, puisqu'elle conditionne la taille des objets qui donnent effectivement des interférences. On peut définir la longueur de cohérence spatiale de la façon simple suivante : si la distance entre deux centres diffuseurs est inférieure à la longueur de cohérence spatiale, les ondes diffusées s'additionnent en amplitude, et donc donnent lieu à des interférences. Dans le cas contraire, on additionne les intensités, les termes de phase n'entrent plus en ligne de compte, et il n'y a pas d'interférence. On peut définir de la même façon une longueur de cohérence temporelle en remplaçant la longueur par le temps dans l'explication précédente. Notons à ce stade qu'il n'est pas nécessaire d'avoir une longueur de cohérence spatiale de la taille de l'échantillon : pour une surface homogène, toutes les zones de taille égale à la longueur de cohérence donnent la même image de diffraction.

La limitation de la longueur de cohérence provient de deux limites techniques : la dispersion en longueur d'onde et la focalisation du faisceau incident. Pour obtenir la longueur de cohérence de l'onde électronique incidente,  $L_\lambda$ , liée à la dispersion en longueur d'onde, utilisons la relation d'incertitude d'Heisenberg, qui donne pour l'électron libre :

$$\Delta k \Delta r \geq 1/2 \quad \text{d'où} \quad \Delta r = \frac{1}{2\Delta k} = L_\lambda \quad \text{ainsi} \quad L_\lambda = \frac{\lambda^2}{4\pi\Delta\lambda} = \frac{\lambda}{2\pi} \frac{V}{\Delta V} \quad (4.10)$$

On remarque donc qu'un point technique important pour obtenir une grande longueur de cohérence est la précision avec laquelle la tension d'accélération des électrons est régulée. La deuxième limitation provient de la focalisation du faisceau. La dispersion  $\Delta k$  est alors égale à  $k\theta$ , où  $\theta$  est l'angle de divergence du faisceau, ce qui conduit à une longueur de cohérence :

$$L_\theta = \frac{1}{2\Delta k} = \frac{\lambda}{4\pi\theta} \quad (4.11)$$

On peut ainsi dresser le tableau récapitulatif suivant, qui donne les longueurs de cohérence pour les deux techniques en prenant des caractéristiques usuelles :

technique	$\lambda$ (nm)	$V/\Delta V$	$\theta$ ( $^\circ$ )	$L_\lambda$ (nm)	$L_\theta$ (nm)
LEED	0,2	5 000	0,02	160	50
RHEED	0,01	10 000	0,01	16	5

Ces résultats conduisent à plusieurs remarques importantes : (1) compte tenu des performances techniques, ce n'est pas la dispersion de la norme de la vitesse des électrons qui limite la cohérence, mais la dispersion angulaire des vitesses. (2) Il est nécessaire de réguler la tension d'accélération avec une grande précision pour avoir une longueur de cohérence acceptable en RHEED, alors que ce n'est pas le cas en LEED (on peut néanmoins objecter qu'il est d'autant plus facile de focaliser un faisceau d'électrons que l'énergie est élevée). En conclusion, on retiendra que la longueur de cohérence est de l'ordre de quelques dizaines de nm en LEED et de moins de 10 nm en RHEED. Notons en outre que cette longueur de cohérence est valable dans la section du faisceau : ainsi, en incidence rasante, si la longueur de cohérence latérale est de  $L$  sur l'échantillon, elle est alors de  $L/\varphi$  le long de l'échantillon.

#### 4.4 Instrumentation et image de diffraction en LEED

Compte tenu des remarques précédentes concernant la distance échantillon/écran, la réalisation d'un montage LEED se heurte, *a priori*, à un problème d'encombrement. La technique (astucieuse!) consiste à envoyer les électrons selon la normale à l'échantillon, et récupérer les électrons sur un écran, de forme sphérique afin de ne pas déformer l'image du réseau réciproque (figure 4.3) :

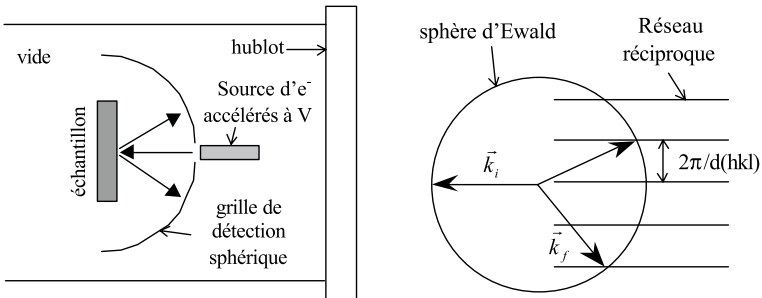


FIG. 4.3 – Géométrie de diffraction LEED (gauche) et construction des faisceaux diffractés (droite).



Dans ce cas, les tiges de troncature sont parallèles au faisceau incident d'électrons, ce qui conduit à la construction d'Ewald de la figure 4.3, l'intersection entre la sphère d'Ewald et le réseau de tiges donnant directement le réseau  $(\vec{a}^*, \vec{b}^*)$ . En LEED, on obtient donc directement le réseau réciproque. De plus, en faisant varier la tension des électrons, on pénètre plus ou moins dans le matériau. Le réseau réciproque n'est alors plus constitué de lignes d'intensité constante, mais de lignes dont l'intensité est modulée avec un renforcement correspondant aux nœuds du réseau réciproque 3D (un traitement rigoureux est effectué dans la partie 4, dans le cas de la diffraction des rayons X par une surface). L'intersection avec la sphère d'Ewald permet donc de visualiser les taches de diffraction perpendiculairement à la surface, en faisant varier le rayon de la sphère d'Ewald, c'est-à-dire en faisant varier la tension. On a donc accès au réseau réciproque en trois dimensions en LEED<sup>1</sup>. Dans le même ordre d'idée, on peut suivre l'évolution de l'intensité de la raie (0,0) en faisant varier la tension d'accélération des électrons, c'est-à-dire le rayon de la sphère d'Ewald : ainsi, à chaque fois que la sphère « passe » par un nœud le long de la tige de troncature, l'intensité augmente. On parle de courbes  $I(V)$ , qui sont constituées de pics régulièrement espacés en tension.

Des exemples d'images LEED sont montrés sur la figure 4.4. La première image donne le réseau réciproque d'une couche de fer cc orientée selon la direction (001) ; la seconde image donne le réseau réciproque de deux plans atomiques de MgO déposés sur cette même surface de fer. Ces images permettent de mettre en évidence (1) la sensibilité à la surface (on détecte bien le réseau de MgO malgré sa faible épaisseur), (2) les deux réseaux réciproques différents (alors que les deux réseaux directs de Fe et MgO sont identiques). Dans le cas de MgO apparaissent des minima d'intensité là où le facteur de structure s'écrit  $|f_{\text{O}} - f_{\text{Mg}}|$ . Dans le cas du fer, ces minima correspondent à des extinctions (intensité nulle).

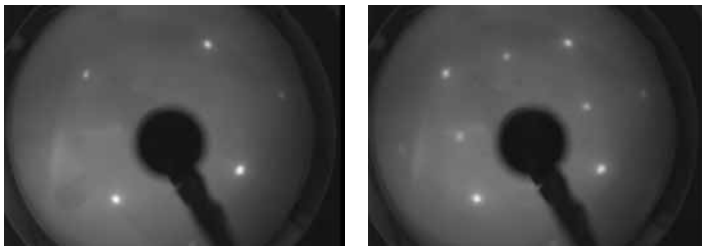


FIG. 4.4 – Images LEED obtenues à 101 eV sur une surface (001) de fer (à gauche) recouverte ensuite de deux plans atomiques de MgO (à droite). On remarquera que de nouvelles taches apparaissent sur le cliché du MgO, montrant un réseau réciproque moitié donc un réseau direct double du fer.

<sup>1</sup>Pour bien saisir les différences subtiles sur la profondeur analysée entre LEED, RHEED et diffraction de rayons X en incidence rasante, voir exercice V de la 4<sup>e</sup> partie.

## 4.5 Instrumentation et image de diffraction en RHEED

### 4.5.1 Image RHEED et imperfections du système

En RHEED, il n'y a pas de problème d'encombrement, si bien que la source et l'écran de détection sont volontairement localisés le plus loin possible de l'échantillon, afin de pouvoir suivre la diffraction de surface en temps réel, pendant un dépôt par exemple. Un montage typique est illustré sur la figure 4.5 :

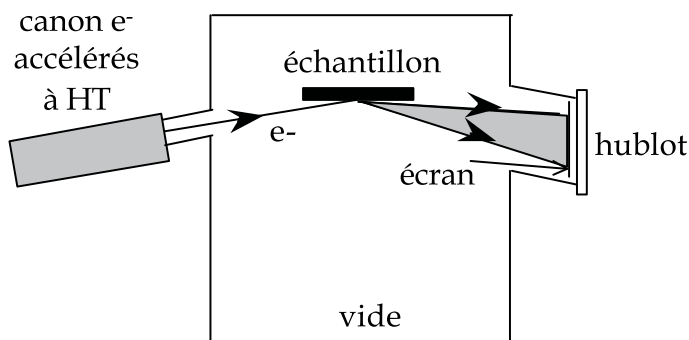


FIG. 4.5 – Géométrie de diffraction RHEED.

L'image de diffraction correspond donc en théorie à l'intersection d'un ensemble de droites avec une sphère. On devrait ainsi obtenir des diagrammes de points disposés sur des cercles (figure 4.6). Ceci est valable pour un appareillage parfait (électrons monocinétiques, faisceau parfaitement collimaté) ainsi qu'une surface parfaite (terrasse infinie, pas de marche,  $T = 0$  K).

Dans la pratique, on a vu que le faisceau d'électrons incidents présente une dispersion en longueur d'onde, ainsi qu'une légère divergence. En raison de ces deux imperfections, la sphère d'Ewald a une certaine épaisseur  $\Delta k$ . L'intersection des droites du réseau réciproque avec cette sphère d'Ewald conduit donc à des bâtonnets verticaux. De plus, les droites du réseau réciproque ne sont également pas infiniment fines, l'élargissement de ces droites provenant de l'agitation thermique, de la taille finie des terrasses et de la longueur de cohérence du faisceau. Le cliché de diffraction correspond donc à des bâtonnets verticaux d'épaisseur finie. On peut également voir des bâtonnets provenant de la première zone de Laue voire les zones suivantes pour un matériau ayant un grand paramètre cristallographique, pour une surstructure à large maille (ce qui est le cas de la  $7 \times 7$  du silicium par exemple) ou en jouant sur le rayon de la sphère d'Ewald (et donc l'énergie des électrons). La figure 4.7 donne un exemple de trois clichés obtenus sur une surface de fer (001), en tournant l'échantillon autour de la normale à sa surface.

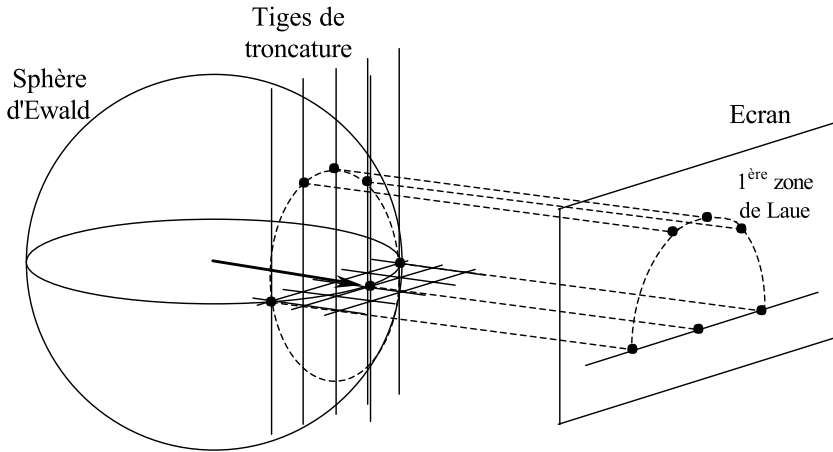


FIG. 4.6 – Construction de l'image de diffraction en RHEED en supposant un appareillage parfait (sphère d'Ewald infiniment fine) et une surface parfaite (tiges infiniment fines). Les points noirs indiquent les points d'intersection des tiges avec la sphère, et les taches de diffraction correspondantes sur l'écran.

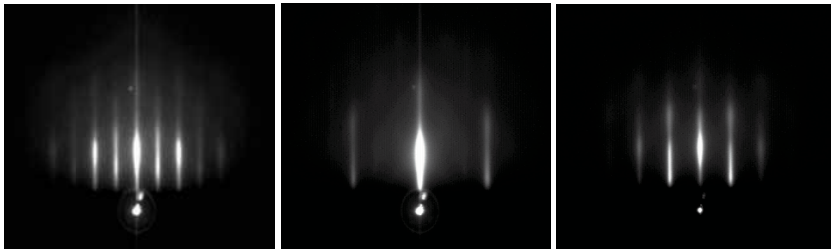


FIG. 4.7 – Exemples de clichés de diffraction RHEED obtenus sur une surface de fer dans trois azimuts différents. La tache inférieure correspond au faisceau direct, l'anneau l'entourant étant un simple effet optique de diffusion de la lumière sur l'écran constitué d'un dépôt de grains luminescents.

Pour obtenir une image, il suffit donc de positionner une rangée de lignes du réseau réciproque perpendiculaire au faisceau incident, c'est-à-dire d'aligner le faisceau incident avec une rangée atomique dans l'espace direct. En faisant tourner l'échantillon par rapport au faisceau incident, on obtient ainsi plusieurs clichés de diffraction (à chaque fois qu'on s'aligne avec une rangée atomique). La mesure de l'angle entre les différents clichés, accompagnée de l'écart entre les bâtonnets pour chaque direction, permet de reconstruire le réseau réciproque. Regardons cela sur des exemples.

## 4.5.2 Construction du réseau à partir des images RHEED

Comme nous venons de le voir, la visualisation du réseau réciproque, si elle est immédiate en LEED, ne l'est pas du tout en RHEED. Pour se familiariser avec le RHEED, nous allons examiner plusieurs exemples. Tout d'abord, nous allons construire les images RHEED connaissant le réseau direct initial. Deux exemples sont explorés, l'un avec un motif à un seul atome, l'autre avec un motif à deux atomes différents. Ensuite, nous examinerons la procédure inverse, à savoir construire le réseau réciproque à partir des images RHEED, puis par la suite le réseau direct.

Tout d'abord, considérons un réseau rectangle dans l'espace direct. On se propose de déterminer les clichés RHEED observables en fonction de la direction du faisceau incident par rapport aux directions du réseau. Pour cela, on calcule le réseau réciproque, et on détermine les images en schématisant comme sur la figure 4.8. Il convient à ce stade de faire une remarque très importante, pour éviter une erreur classique lorsqu'on cherche à construire les images RHEED : la sphère d'Ewald ne passe que par une seule rangée du réseau réciproque. En effet, elle ne peut être large au point de couvrir deux rangées sinon cela signifierait que  $\Delta k > 2\pi/d$ . Dans ce cas, la longueur de cohérence serait de l'ordre de la distance interatomique et il n'y aurait plus de diffraction ! Cette remarque est particulièrement importante dans le cas d'un réseau réciproque centré comme pour le plan (110) d'une structure cc (voir exercices).

Examinons maintenant le cas d'une structure avec un motif à deux atomes. Par exemple une surface de MgO (001). Le MgO existe dans une structure cubique du type NaCl constituée de deux sous-réseaux cubiques à faces centrées de Mg et d'O imbriqués l'un dans l'autre. Le réseau (001) de surface est donc carré avec pour motif un atome de Mg en (0,0) et un atome d'O en (1/2,1/2), comme le montre la figure 4.9. Dans ce cas, comme pour la diffraction de rayons X, le calcul du facteur de structure  $F(hkl)$  montre que l'intensité des « bâtonnets » constituant le réseau réciproque n'est pas uniforme puisque :

$$\begin{aligned} F(h, k, l) &= F_{\text{Mg}} + F_{\text{O}} \exp i\pi(h + k) \\ &= F_{\text{Mg}} + F_{\text{O}} \quad \text{si } h + k = 2p \\ &= F_{\text{Mg}} - F_{\text{O}} \quad \text{si } h + k = 2p + 1 \end{aligned}$$

Ainsi, les raies (0,0) et (1,1) seront de forte intensité alors que les raies (0,1) et (1,0) seront de faible intensité. En conséquence, l'image de diffraction dans la direction [100] montrera deux types de raies d'intensités différentes, alors que dans la direction [110], on ne verra pas de différence d'intensité (figure 4.9).

Jusque-là, nous avons déterminé les diagrammes de diffraction, à partir de la connaissance du réseau direct. C'est bien sûr l'inverse qui nous intéresse. Quelle est la procédure à suivre ? Dans un premier temps, il faut chercher toutes les figures de diffraction en tournant l'échantillon par rapport au

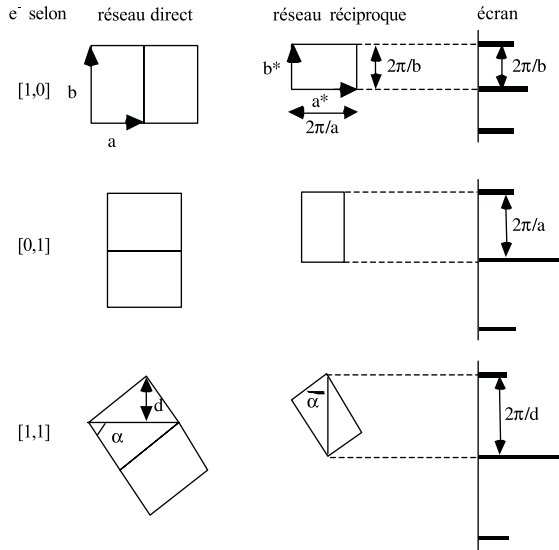


FIG. 4.8 – Construction des clichés RHEED à partir des réseaux direct et réciproque. La direction entre crochet indique l'orientation du faisceau d'électrons incident par rapport au réseau direct. On notera que l'écart entre les raies est proportionnel à l'inverse de la distance entre les rangées atomiques alignées avec le faisceau.

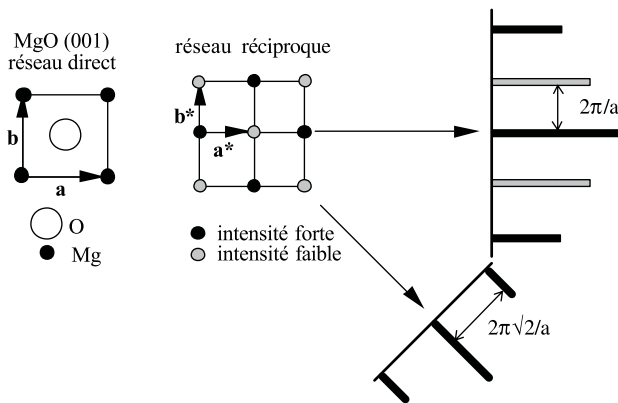


FIG. 4.9 – Cas d'un réseau à deux atomes par motif. Le réseau réciproque est donc constitué de tiges d'intensités différentes, conduisant à des raies d'intensités différentes lorsque le faisceau d'électrons est aligné avec l'azimut  $[10]$  du réseau direct. Ce n'est pas le cas pour l'azimut  $[11]$ .

faisceau incident, noter les angles entre ces différentes structures, et mesurer les écarts entre raies. Il est évidemment inutile de noter toutes les structures

sur  $360^\circ$ , puisqu'il existe toujours un axe de symétrie d'ordre 2 : en tournant de  $180^\circ$ , on retombe sur la même rangée atomique. L'ordre de symétrie peut être plus grand. Ainsi, pour une symétrie d'ordre 3, on doit retrouver deux diagrammes identiques en tournant l'échantillon de  $120^\circ$ , pour l'ordre 4, de  $90^\circ$ , et pour l'ordre 6 de  $60^\circ$ . Une fois l'ordre de symétrie déterminé, on réduit la plage angulaire d'étude à son minimum. On construit alors le réseau réciproque sur le papier comme le montre la figure 4.10. On commence par prendre un point d'origine par lequel devront passer toutes les droites correspondant à la projection de la sphère d'Ewald sur la feuille de papier. On reporte les différents diagrammes RHEED avec les bons écarts entre raies ainsi que les bons angles entre diagrammes, l'origine des angles étant fixée arbitrairement à zéro pour un diagramme donné. Pour ce diagramme, on projette alors les raies obtenues sur la droite passant par l'origine qui est perpendiculaire aux raies du diagramme. On obtient alors plusieurs nœuds du réseau réciproque. On répète la même opération pour les autres diagrammes, et on définit ainsi le réseau réciproque. En utilisant les relations de correspondance entre vecteurs des réseaux direct et réciproque, on détermine alors le réseau direct. Une illustration de la méthode est donnée sur le schéma de la figure 4.10.

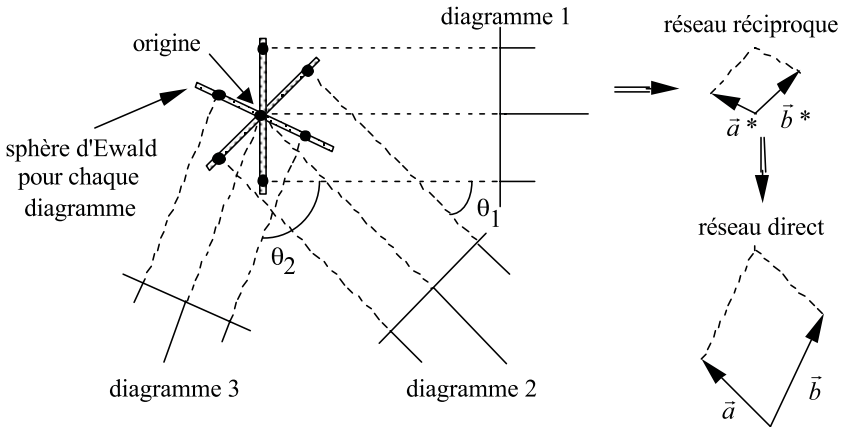


FIG. 4.10 – Reconstruction du réseau réciproque puis du réseau direct à partir de clichés RHEED enregistrés pour plusieurs azimuts.

### 4.5.3 Cas des surstructures

Très souvent, et en particulier dans les matériaux covalents comme les semi-conducteurs, en plus des raies correspondant à une face  $hkl$  du matériau massif, d'autres raies apparaissent de façon symétrique. Par exemple, sur la face du silicium (100), il apparaît généralement une raie supplémentaire située au milieu des raies (0,0) et (1,0). Compte tenu de ce qui a été vu auparavant, une telle observation montre que le réseau de surface est deux fois plus grand

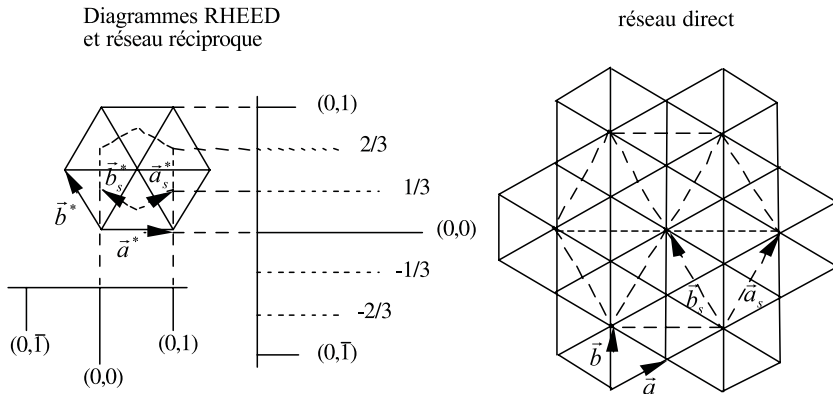


FIG. 4.11 – Exemple de clichés RHEED avec une reconstruction, correspondant à un réseau de même symétrie mais fois plus grand et tourné de  $30^\circ$ .

que le réseau normal en volume. On parle de surstructure comme nous l'avons vu dans la partie 1. Examinons le cas de la surstructure  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  tournée de  $30^\circ$  observée pour de nombreux matériaux déposés sur Si(111) dans le domaine de la monocouche. La figure 4.11 montre les diagrammes RHEED obtenus et permet de construire le réseau réciproque. On observe ainsi dans les directions  $(1\bar{1}00)$  la structure normale de l'hexagone et dans les directions  $(11\bar{2}0)$  des raies en  $1/3$  et  $2/3$  du réseau normal. Le réseau réciproque étant construit, on en déduit le réseau direct de cette surstructure qui est hexagonale comme le réseau de départ mais tournée de  $30^\circ$  avec un paramètre  $\sqrt{3}$  fois plus grand que le réseau du silicium, d'où la notation  $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R30^\circ$ .

Remarquons néanmoins que si le réseau direct est déterminé, on ne connaît pas le motif. Ainsi, une telle surstructure peut correspondre à un recouvrement d' $1/3$  de monocouche s'il n'y a qu'un atome par motif, de  $2/3$  pour deux atomes par motif et de un pour trois atomes par motif. De même on ne connaît pas plus le site de nucléation. Pour obtenir ces renseignements supplémentaires en RHEED, il est nécessaire de modéliser l'intensité diffractée, comme dans le cas de la diffraction de RX. C'est là un problème majeur du RHEED par rapport aux RX.

Terminons sur l'exemple de la figure 4.12 où sont présentés deux clichés RHEED obtenus sur une surface de silicium (111) sur laquelle a été adsorbée environ une monocouche d'antimoine. L'intérêt d'examiner les clichés correspondants est la richesse des images qui contiennent beaucoup de raies et de zones de Laue fractionnaires. Les deux clichés sont obtenus dans deux directions situées à  $30^\circ$  l'une de l'autre. Sur le premier cliché (électrons dans la direction  $[10\bar{1}]$ ), on peut distinguer quinze zones fractionnaires de Laue (c'est-à-dire qu'on ne les verrait pas s'il n'y avait pas de reconstruction) et cinq taches de surstructure entre les deux tiges  $(01)$  et  $(\bar{1}0)$ . La maille de surstructure est donc quinze fois plus grande que la maille  $1 \times 1$  du silicium dans

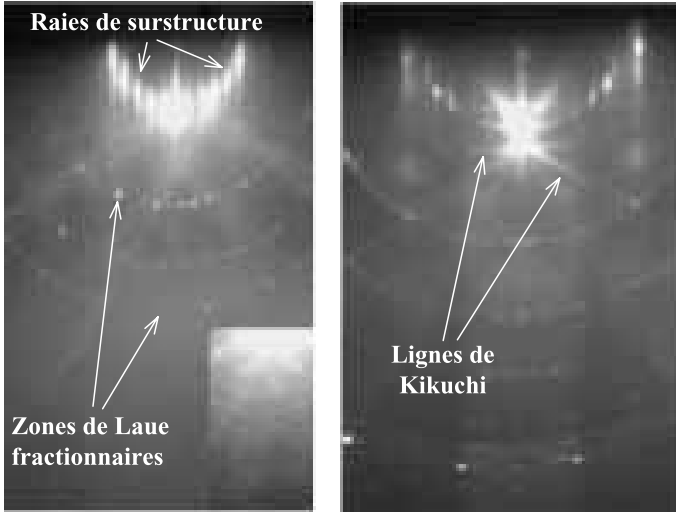


FIG. 4.12 – Clichés RHEED obtenus sur environ 1 monocouche de Sb sur Si(111). L'angle entre ces deux orientations est  $30^\circ$  (réseau hexagonal). En plus des raies de surstructures, on voit un grand nombre de zones de Laue. Les lignes obliques sont des lignes de Kikuchi (d'après [7]).

une direction et cinq fois plus grande dans l'autre direction. Pour un second azimut (électrons dans la direction  $[2\bar{1}\bar{1}]$ ) on observe cinq zones fractionnaires de Laue, correspondant dans cette direction à une surstructure cinq fois plus grande que la  $1 \times 1$  du silicium et quinze taches de surstructure. La structure correspondante est une phase  $(5\sqrt{3} \times 5\sqrt{3}) R30^\circ$  dont la structure par rapport à une surface non reconstruite ( $1 \times 1$ ) du silicium est reportée sur la figure 4.13.

Cet exemple montre également un autre phénomène courant en diffraction d'électrons. On remarque en effet sur les clichés RHEED de la figure 4.12 des lignes claires plus ou moins larges, verticales ou obliques, additionnées aux raies de structure. Ces lignes sont en fait dues à des électrons incidents qui ont été canalisés dans la structure cristallographique de l'échantillon étudié et qui ressortent donc selon des directions bien précises. Cette canalisation est d'autant plus efficace que le matériau est mauvais conducteur. Leur intensité est donc plus forte pour les isolants ou les semi-conducteurs que pour les métaux. Ces lignes sont ainsi aisément visibles sur les clichés de la figure 4.12 obtenus sur une surface de silicium recouverte d'antimoine, alors qu'on ne les voit pas sur les clichés de la figure 4.7 obtenus sur une surface de fer. Ces bandes sont appelées lignes de Kikuchi, du nom du scientifique qui expliqua ce phénomène. Nous renvoyons le lecteur à des ouvrages plus spécialisés pour plus de détails.



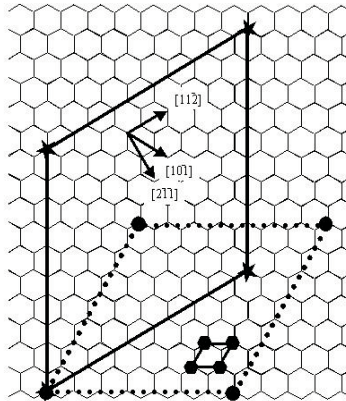


FIG. 4.13 – Modélisation de la structure ayant donné les clichés RHEED de la figure 4.12. Les modèles sont superposés à la structure  $1 \times 1$  non reconstruite du Si( $1 \times 1$ ). La maille  $1 \times 1$  est représentée en traits gras reliant les hexagones noirs. La structure  $7 \times 7$  est matérialisée par les pointillés reliant les cercles noirs. La structure  $(5\sqrt{3} \times 5\sqrt{3}) R30^\circ$  est indiquée en traits continus reliant les étoiles. Noter que la grande diagonale de cette structure coïncide avec quinze mailles  $1 \times 1$  alors que la petite diagonale coïncide avec cinq mailles  $1 \times 1$ . Les directions cristallographiques sont également représentées (d’après [7]).

#### 4.5.4 Influence de la morphologie de la surface

À ce stade de la présentation de la technique RHEED, il convient de faire une remarque extrêmement importante concernant l’influence d’une quelconque rugosité de la surface examinée. Lorsque la surface est plane sur de grandes dimensions (grandes terrasses), et que l’angle d’incidence du faisceau d’électrons est suffisamment faible, l’intensité n’est pas modulée le long des raies (voir figure 4.7 par exemple), prouvant bien que l’image de diffraction provient réellement uniquement du plan de surface. Mais que se passe-t-il lorsque la surface n’est pas totalement lisse ? En particulier, nous verrons dans la sixième partie que lors de la croissance à basse température, des agrégats de petites tailles peuvent se former. Une telle morphologie se voit parfaitement en RHEED, simplement parce que les électrons peuvent traverser ces agrégats étant donné la grande énergie des électrons (nous avons vu que les électrons pouvaient traverser environ 30 nm à 40 keV). On aura donc une image de diffraction en transmission. Mais ces agrégats peuvent eux-mêmes développer des facettes comme nous l’avons vu dans la première partie. Pour illustrer ce propos, nous montrons sur la figure 4.14 l’évolution des images obtenues lors de la croissance de NiMnSb(001) en épitaxie par jets moléculaires [8]. Les images obtenues au début de la croissance sont bien caractéristiques d’une surface plane mais au-delà d’une certaine épaisseur apparaissent des îlots qui

sont facettés. Les images RHEED obtenues sont donc la superposition d'image de diffraction 2D et 3D, c'est-à-dire en réflexion sur les facettes et en transmission à travers les îlots. Comme les facettes ne sont pas forcément parallèles à la surface de départ, on peut ainsi observer des tiges de diffraction inclinées comme sur la figure 4.14. Il convient de noter que ce phénomène de transmission se voit sur les images RHEED même pour des dépôts de quantité inférieure à la monocouche (à condition que des îlots 2D se forment).

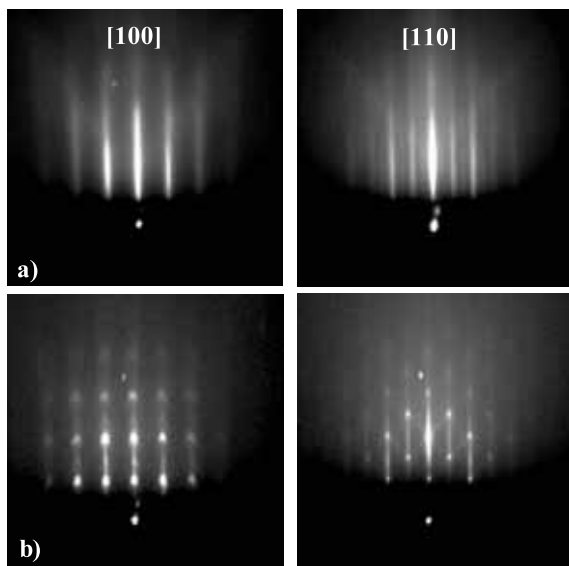


FIG. 4.14 – Clichés RHEED obtenus sur la surface de NiMnSb(001) déposé sur V(001) pour des épaisseurs de : a) 8 monocouches, b) 25 monocouches. On notera l'apparition de taches de diffraction provenant de la transmission des électrons à travers les îlots (diffraction « 3D ») et le développement de facettes au-delà de 25 monocouches. Elles se caractérisent par des raies obliques qui passent par les taches de diffraction 3D sur le cliché en bas à droite (d'après [8]).

# Chapitre 5

## Techniques de microscopie de surface

LES TECHNIQUES PRÉCÉDENTES permettent de visualiser le réseau réciproque de la surface et ainsi de remonter au réseau direct. Il est également intéressant de pouvoir observer immédiatement le réseau direct. Les techniques microscopiques permettent une telle approche. C'est l'objet du présent chapitre. Nous distinguerons cependant deux parties selon que l'on s'intéresse à des microscopies dérivées de la microscopie électronique classique (mais adaptées à l'étude des surfaces) ou à des microscopies dites de champ proche.

### 5.1 Techniques dérivées de la microscopie électronique classique

#### 5.1.1 Rappels de microscopie électronique

Le pouvoir de résolution d'un microscope est directement lié à la longueur d'onde du rayonnement. Dans le cas de la microscopie optique le pouvoir de résolution est donc limité à la fraction de micron (la plus petite longueur d'onde visible – le bleu – correspond à 0,4 micron!). L'utilisation d'électrons (masse  $m$ , charge  $e$ ) de longueur d'onde associée  $\lambda = h/p$  ( $h$  constante de Planck,  $p$  quantité de mouvement de l'électron) beaucoup plus faible permet donc d'atteindre des pouvoirs de résolution élevés. Sur le tableau ci-dessous sont reportées quelques valeurs de la longueur d'onde associée aux électrons pour diverses tensions d'accélération  $V$ . Le formalisme pour calculer la longueur d'onde est le même qu'en diffraction d'électrons (voir 4.3.1), si ce n'est qu'ici les corrections relativistes sont nécessaires pour les très fortes tensions.

TAB. 5.1 – Longueurs d’onde associées pour diverses tensions électroniques.

V (volts)	$\lambda$ (nm)
10	1,22
$10^4$	0,012
$10^6$	0,0012

Pour des tensions suffisamment fortes, la longueur d’onde associée devant de l’ordre de grandeur des distances atomiques, il est donc possible avec des électrons fortement accélérés (et donc de faible longueur d’onde) (1) de faire des images avec une résolution de l’ordre des distances interatomiques, et (2) d’obtenir un cliché de diffraction électronique donnant accès à la structure du matériau. Par ailleurs les électrons possèdent deux qualités nécessaires à la constitution d’un microscope. D’une part ce sont des particules chargées. Il est donc possible de les dévier à l’aide de champs électromagnétiques et de construire des lentilles électromagnétiques (c’est alors le potentiel de la lentille qui joue le rôle d’indice optique). D’autre part il est facile de les visualiser sur un écran luminescent.

Différents microscopes électroniques ont été successivement développés. Citons notamment le microscope électronique à transmission (MET) (voir [9–11]) permettant d’observer (par transmission) des échantillons minces (100 à 200 nm) traversés par des électrons accélérés par des tensions de plusieurs centaines de kV avec donc une résolution de l’ordre de l’angström (une fois les problèmes de stabilité mécanique et électronique réglés!). Nous montrons ainsi sur la figure suivante la coupe transversale d’un échantillon de  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgAl}_2\text{O}_4/\text{MgO}$  observée par microscopie électronique à transmission. Les points observés ne correspondent pas à des atomes mais, du fait de la pénétration, à des colonnes atomiques. La qualité des interfaces entre les matériaux est nettement visible (au niveau des flèches)<sup>1</sup>.

Notre but n’est pas ici de faire une description exhaustive des techniques de microscopie électronique décrites dans un grand nombre d’ouvrages (voir par exemple [9–11]) mais plutôt d’insister sur leur éventuelle utilisation en tant que méthode d’étude des surfaces. Il est alors nécessaire de réduire la longueur de pénétration des électrons soit en travaillant en réflexion en incidence rasante, soit en utilisant des électrons de très faible énergie. À cette fin, deux techniques microscopiques adaptées à l’étude des surfaces ont été développées : la microscopie en réflexion (REM pour reflected electron microscopy) et la microscopie à l’aide d’électrons de faible énergie (LEEM pour low energy electron microscopy).

---

<sup>1</sup>Noter qu’une bonne interprétation de l’image passe par sa simulation sur la base d’un modèle de structure.

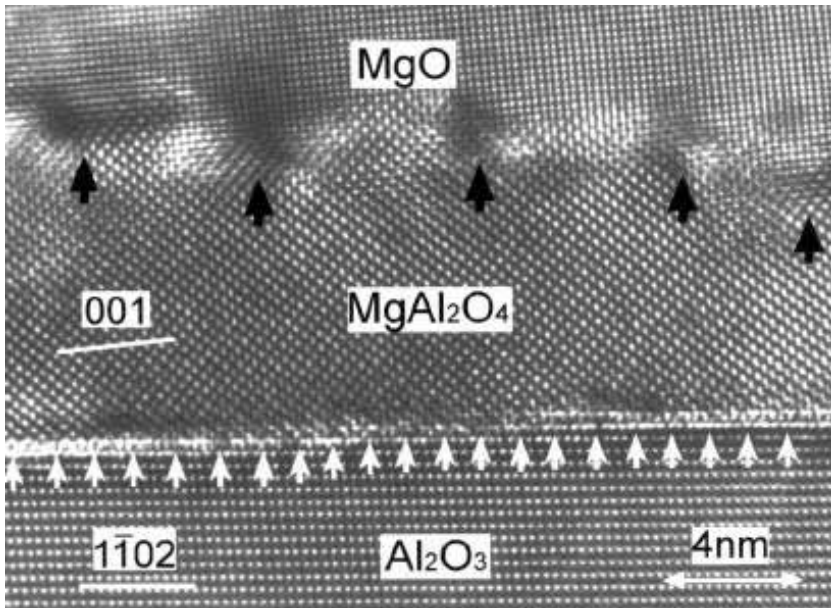


FIG. 5.1 – Image d’une couche de  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  prise en sandwich entre une couche de  $\text{MgO}$  et une couche d’ $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Noter les colonnes atomiques (d’après [12]).

### 5.1.2 Microscopie en réflexion (REM)

Utilisée pour la première fois dans les années 1930 [13], ce type de microscopie s’est développé dans les années 1960 [14] et s’est révélé être une technique efficace d’étude de la structure des surfaces cristallines [15].

Le principe en est le suivant : un faisceau d’électrons (de haute énergie) arrive sous incidence rasante sur la surface de l’échantillon, permettant par là même une faible pénétration des électrons et donc une grande sensibilité à la surface (comme en RHEED). L’inconvénient est la distorsion de l’image liée au fait que l’image est la projection de la surface (quasi verticale) sur un écran horizontal. Le grandissement est de ce fait environ 50 fois plus grand dans la direction du faisceau incident que dans la direction normale (voir figure 5.2). On peut, comme dans un microscope électronique à transmission, profiter de la diffraction des électrons par la matière pour utiliser deux modes de formation de l’image. Si l’objet observé est cristallin, il se forme dans le plan focal de l’objectif un cliché de diffraction (ici un cliché RHEED). Un diaphragme de sélection permet alors de limiter les rayons participant à la formation de l’image sur l’écran. Lorsque le diaphragme est centré sur le faisceau direct (00), seul le faisceau direct contribue à la formation de l’image et l’image est dite en champ clair. Lorsque le diaphragme sélectionne une

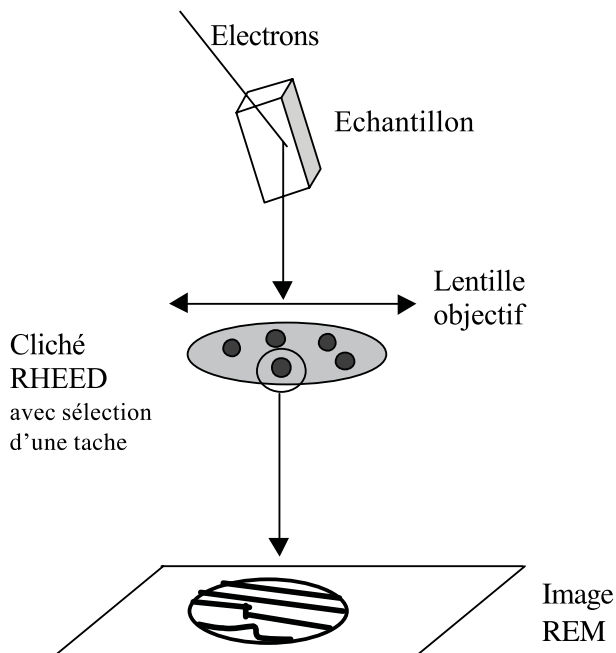


FIG. 5.2 – Principe de fonctionnement d'un microscope REM.

tache de diffraction, seule la partie de faisceau correspondant à cette réflexion contribuera à l'image (image dite en champ noir).

Sur la figure 5.2 est schématisé le principe de fonctionnement d'un microscope REM, avec sélection d'une tache de diffraction dans le plan focal de la lentille afin de former une image (en champ noir par exemple) sur l'écran.

Un exemple d'image obtenue par microscopie REM a déjà été donné dans la première partie (figure 2.16). La figure 5.3 ci-dessous résulte d'un montage de plusieurs images REM (d'où les arcs de cercle au niveau des raccords) obtenues sur un échantillon de Si(111) par J.J. Métois au CRMC2. Bien que l'image soit réduite d'un facteur 50 dans la direction normale au faisceau, on peut voir une marche s'enroulant. C'est l'image d'une spirale de croissance telle que décrite dans la sixième partie. La figure suivante (figure 5.4) donne l'image de la spirale de croissance après correction du facteur 50. Le « diamètre » interne de la spirale est d'environ 10 microns.

Bien que ne permettant pas d'obtenir la résolution atomique (la résolution latérale est en fait de l'ordre du nanomètre), cette technique de microscopie électronique est toujours très utilisée pour toutes les études de la dynamique des marches sur une surface cristalline et/ou de croissance (pour une revue voir [16]).

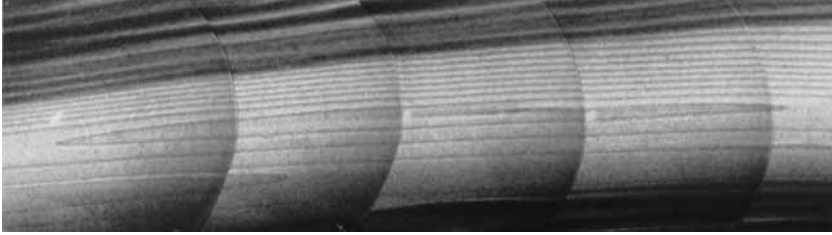


FIG. 5.3 – Image par REM d’une spirale de croissance sur Si(111) (J.J. Métois) (les arcs de cercle verticaux correspondent aux jonctions entre les différentes images, la spirale étant horizontale).



FIG. 5.4 – Image de la spirale après correction du facteur géométrique (50). Du fait de l’agrandissement de l’image d’un facteur 50 dans une direction, le bord de la spirale n’est pas très bien résolu (image de 30 microns par 30 microns) (J.J. Métois).

### 5.1.3 Microscopie à faible énergie (LEEM)

Bien évidemment, des électrons de faible énergie sont beaucoup plus sensibles à l’état de la surface que des électrons de haute énergie (voir figure 2.5). Bauer [17] fut l’un des premiers à comprendre les potentialités d’une microscopie électronique à faible énergie pour étudier les surfaces. La difficulté de réalisation résidait essentiellement dans la constitution d’une optique (lentilles électromagnétiques) pour des électrons de faible énergie. Le problème fut en fait résolu lorsque Bauer et ses élèves eurent l’astuce de travailler avec des électrons de forte énergie (pour une bonne optique) ralentis juste avant la

surface, puis réaccélérés après la surface (pour une revue sur l'histoire de l'invention du LEEM voir [18], pour une revue technique voir [19]).

Comme précédemment, deux modes de fonctionnement standard existent. Il s'agit du mode en champ clair où on ne sélectionne que la tache centrale du cliché de diffraction (Cliché LEED) et le mode en champ sombre où l'on ne sélectionne qu'une tache de diffraction particulière (du cliché LEED) (voir figure 5.5). Compte tenu de la faible énergie des électrons, d'autres modes d'imagerie sont possibles (pour une revue voir [21]). On peut en effet s'intéresser aux photoélectrons émis par la surface (on irradie alors l'échantillon avec une source UV accordable) permettant d'avoir une image de contraste chimique (microscopie PEEM). On peut également préparer les électrons dans un certain état de spin et être ainsi sensible aux propriétés magnétiques de surface (SPEEM) (pour une revue voir [22]). La figure 5.6 synthétise quelques modes de fonctionnement utilisés.

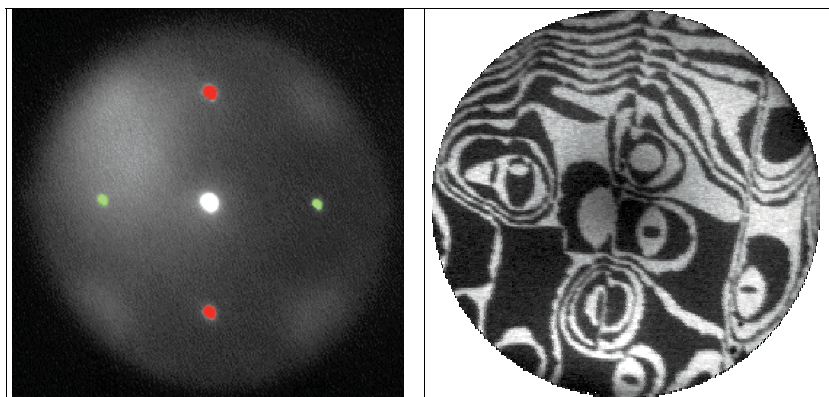


FIG. 5.5 – Cliché LEED obtenu sur un échantillon de Si(001). On reconnaît les quatre tâches de surstructure correspondant aux domaines  $(1 \times 2)$  et  $(2 \times 1)$ . La sélection d'une tache de diffraction (par exemple  $(1 \times 2)$ ) pour former l'image LEEM (en champ noir) donne une image où apparaissent en clair les domaines  $(1 \times 2)$  (et donc en sombre les domaines  $(2 \times 1)$ ) (d'après [20]).

#### 5.1.4 Conclusion partielle

Ces deux types de microscopie (REM et LEEM) permettent d'avoir accès à la dynamique des surfaces en temps réel et sont donc très utilisés pour étudier les phénomènes de transition de phase de surface et de croissance. Elles n'ont cependant pas la résolution atomique que seules peuvent apporter des techniques de champ proche telles que celles que nous allons décrire maintenant.



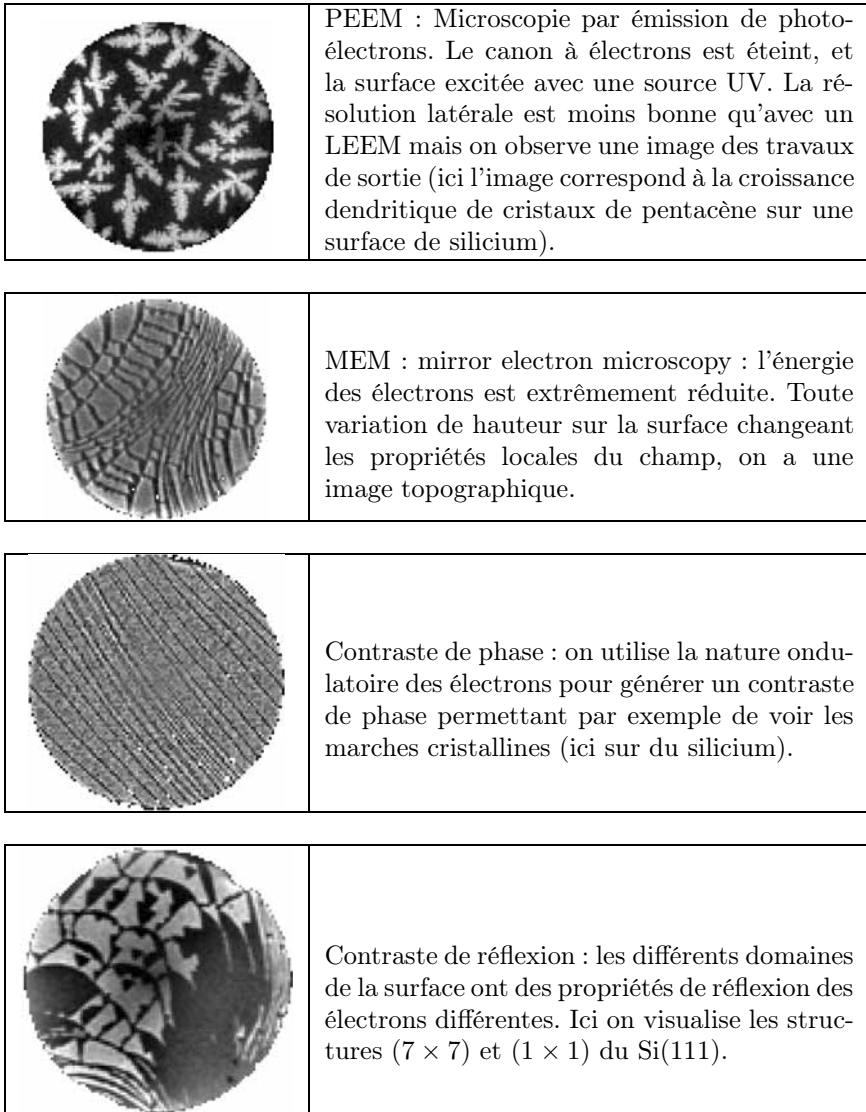


FIG. 5.6 – Quelques exemples d'imagerie LEEM (d'après [20]).

## 5.2 Microscopies à champ proche

### 5.2.1 Principe

Ces techniques sont très récentes puisque les premières images de microscopie de surface avec la résolution atomique datent du milieu des années 1980.

Elles ont d'ailleurs valu le prix Nobel à leurs inventeurs, G. Binnig et H. Rohrer<sup>2</sup> [23, 24], en 1986. Ces appareils sont disponibles sur le marché depuis 1990. Il existe deux grandes familles de microscopes de surface : les microscopes à effet tunnel (STM : scanning tunnelling microscope) et les microscopes à force atomique (AFM : atomic force microscope). Dans les deux cas, la technique consiste à approcher une pointe extrêmement fine à proximité de la surface, et d'utiliser comme principe physique l'interaction locale entre la pointe et la surface (d'où le nom de champ proche). Notons cependant que leurs principes de fonctionnement respectifs sont radicalement différents.

Le principe de mesure du STM est électrique [23]. Il s'agit de mesurer le courant qui passe par effet tunnel dans une pointe située à quelques angströms de la surface. On a effectivement vu dans la partie 2 que la fonction d'onde électronique s'étend hors du cristal sur quelques angströms. Ainsi, lorsque la pointe passe près d'une zone où la densité électronique au niveau de Fermi est forte (un atome par exemple), le courant tunnel est plus important. La résolution sera donc d'autant meilleure que les électrons au niveau de Fermi sont localisés (liaison covalente ou ionique).

Le principe de mesure de l'AFM est mécanique [24]. En effet, si on approche un atome d'une surface, il subit des forces liées à son caractère chimique et au caractère chimique de la surface. La résultante de ces forces peut être attractive ou répulsive et dépend de la distance  $z$  à la surface. Elle dépendra donc de la topologie de la surface. Si on place un atome sur un bras de levier souple fixé à l'autre extrémité, le bras de levier suivra un mouvement vertical en fonction des variations de la force. On peut ainsi obtenir une image bidimensionnelle des mouvements du bras de levier provoqués par la topologie de la surface.

Pour réaliser pratiquement un montage STM ou AFM, il faut résoudre trois difficultés : (i) il faut réaliser des pointes dont l'extrémité doit être la plus fine possible (facteur essentiel pour la résolution latérale), (ii) il faut que le déplacement élémentaire de la pointe soit inférieur à la distance caractéristique de ce que l'on veut observer (à savoir une distance interatomique), enfin (iii) il faut pouvoir découpler la mesure des vibrations externes. La réalisation de pointes ultra-fines est possible par attaque électro-chimique, ou en utilisant les techniques de la micro-électronique (lithographie, gravure). On arrive ainsi à fabriquer des pointes dont la partie utile se termine par quelques atomes. Les déplacements sont réalisables en utilisant des cristaux piézo-électriques, qui se contractent ou se dilatent lorsqu'on applique une tension. Des déformations relatives  $\Delta l/l$  de  $10^{-8}$  à  $10^{-4}$  sont réalisables, ce qui correspond à des déplacements de 0,1 à  $10^3$  nm pour un barreau de 1 cm et des tensions allant jusqu'à 200 V. Ainsi, trois barreaux piézo-électriques disposés selon des axes orthogonaux permettent d'avoir des déplacements dans les trois directions de l'espace.

---

<sup>2</sup>Binnig et Rohrer partagèrent le prix Nobel 1986 avec E. Ruska inventeur de la microscopie électronique 53 ans auparavant.

## 5.2.2 Microscopie STM

### 5.2.2.1 Principe

En microscopie STM, on asservit le courant tunnel entre la pointe et la surface, ce qui revient à fixer la distance entre les deux (figure 5.7). Ainsi, si la topologie de la surface monte d'une hauteur atomique, le courant devient plus important, et donc la régulation sur le courant va éloigner la pointe. On enregistre ainsi les déplacements de la pointe par rapport à la surface, qui donne une image topographique de la surface. La technique STM n'est applicable qu'à des matériaux conducteurs du courant (pas d'isolants). Elle permet d'obtenir la résolution atomique. Elle est généralement mise en œuvre sous vide, mais ce n'est pas une condition nécessaire. Des expériences STM sont réalisées en solution en électrochimie par exemple.

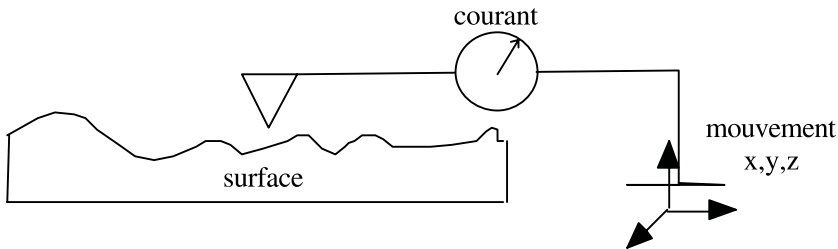


FIG. 5.7 – Principe du microscope STM.

### 5.2.2.2 Modélisation dans le cas des électrons libres

Nous nous proposons de modéliser la physique du processus tunnel, afin de comprendre ce qui est mesuré et avec quelle résolution. Simplifions tout d'abord le problème en considérant le système surface/pointe comme étant formé de deux plaques infinies espacées de la distance  $\zeta$  par le vide. La surface est à la masse, et on porte la pointe à un potentiel positif. On considère les travaux de sortie  $\phi_1$  et  $\phi_2$  et les niveaux de Fermi  $E_{F1}$  et  $E_{F2}$  de la surface et de la pointe respectivement. Le diagramme énergétique est donné sur la figure 5.8.

On veut calculer la densité de courant qui passe par effet tunnel. Ce courant est défini comme étant le produit de la densité d'électrons par unité de surface  $\rho$  qui passe la barrière et de la vitesse de ces électrons, c'est-à-dire  $v_F$ , puisque seuls les électrons au niveau de Fermi peuvent se déplacer.  $\rho$  est égal au nombre d'électrons susceptibles de passer (donc à  $E_F$ ), multiplié par la probabilité qu'ils passent vers la pointe  $P$ , multiplié par la charge de l'électron  $e$ .  $P$  est par définition le module de la fonction d'onde de l'électron. On a ainsi :

$$J = nPe v_F \quad \text{et} \quad P = (\psi\psi^*)_{z=s} \quad (5.1)$$

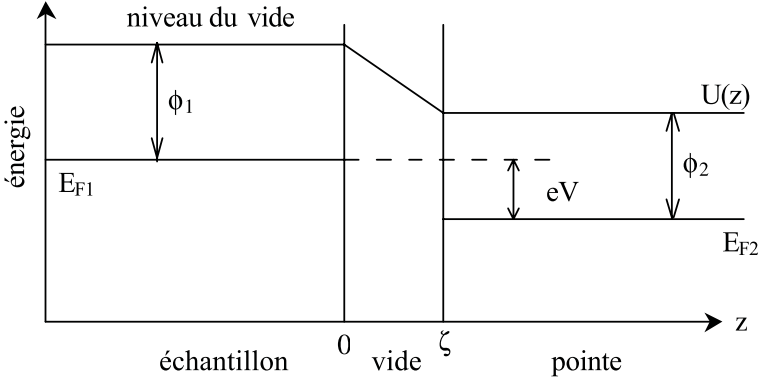


FIG. 5.8 – Schéma en énergie de la pointe proche de la surface, avec une différence de potentiel entre les deux.

Calculons dans un premier temps le nombre d'électrons  $N$  par unité de volume  $V$  de l'objet examiné susceptibles de passer vers la pointe. Seuls les électrons ayant des énergies dans la gamme  $[E_{F1} - eV, E_{F1}]$  sont concernés. De plus, leurs vecteurs d'onde doivent être proches de la direction  $z$  choisie selon la normale à l'échantillon. Nous allons considérer que seuls les vecteurs  $k$  faisant un angle de  $0$  à  $20^\circ$  de la normale à la surface sont impliqués dans le processus tunnel, ce qui correspond à un angle solide  $\Omega_0 \approx 0,38$  steradian. De plus, on intègre sur une demi-sphère seulement (seuls les électrons avec des  $k_z$  positifs peuvent sortir), le volume d'un état est  $\pi^3/L_x L_y L_z$  et le volume de la demi-boîte est  $V = 2L_x 2L_y L_z$  (voir partie 2). D'où :

$$N = \text{spin} * \frac{\text{volume de l'espace des } k \text{ concernés}}{\text{volume d'un état}}$$

$$= 2 \frac{k_{F1}^2 dk_{F1} \Omega_0}{\pi^3/L_x L_y L_z} = 2 \frac{k_{F1}^2 dk_{F1}}{4\pi^3/V} \Omega_0$$

et en considérant les électrons comme libres, on a  $E = \hbar^2 k^2/2m$  d'où :

$$dk_F = \frac{\sqrt{2mE_{F1}}}{\hbar} - \frac{\sqrt{2m(E_{F1} - eV)}}{\hbar} \cong \frac{eV k_{F1}}{2E_{F1}}$$

d'où

$$n = \frac{N}{V} = \frac{2m k_{F1} eV}{\pi \hbar^2} \Omega_0$$

Calculons maintenant la probabilité qu'un électron passe par effet tunnel de la surface vers la pointe. Pour cela, il nous faut calculer la fonction d'onde de l'électron entre la surface et la pointe, en utilisant l'équation de Schrödinger. Dans le vide entre la surface et la pointe règne un champ constant (pas de

charge) et le potentiel s'écrit alors, si on considère que  $\phi_1 \approx \phi_2 = \phi$  :

$$U(z) = -eV \frac{z}{\zeta} + \phi \quad \text{car} \quad U(0) = \phi \quad \text{et} \quad U(\zeta) = \phi - eV \quad (5.2)$$

en notant que  $\zeta$  est la distance entre la surface et la pointe et en prenant comme origine des énergies  $E_{F1}$ . L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$\frac{d^2\psi}{dz^2} - \frac{2mU(z)}{\hbar^2}\psi = 0$$

Notons  $\psi' = d\psi/dz$ ,  $\psi'' = d^2\psi/dz^2$  et  $t = \psi'/\psi$  d'où  $t'\psi + t\psi' = \psi''$ . De ce fait l'équation de Schrödinger devient

$$t' + t^2 - f(z) = 0 \quad \text{avec} \quad f(z) = \frac{2m}{\hbar^2}U(z) \quad (5.3)$$

Pour résoudre cette équation, on utilise l'approximation de Wentzel, Kramers et Brillouin (WKB) consistant à négliger  $t'$  devant  $t$ . Nous reviendrons sur cette approximation par la suite. On obtient ainsi les solutions :

$$t = \pm \sqrt{f(z)} = \pm \frac{\sqrt{2mU(z)}}{\hbar} = \frac{d\psi}{\psi} \quad (5.4)$$

Soit en intégrant :

$$\psi(z) = C \exp \left( \pm \left\{ \int_0^z \sqrt{f(z)} dz \right\} \right) \quad (5.5)$$

La solution mathématique avec un signe positif ne convient pas aux conditions aux limites (fonction d'onde finie à l'infini). De plus, la normalisation de la fonction d'onde (fastidieux !) sur tout l'espace conduit à  $C = 1$ . La probabilité d'avoir un électron de l'autre côté de la barrière, en  $\zeta$ , s'écrit donc :

$$P = \psi\psi^* = \exp \left( -2 \left\{ \int_0^\zeta \sqrt{f(z)} dz \right\} \right)$$

or

$$\begin{aligned} \int_0^\zeta \sqrt{f(z)} dz &= \frac{\sqrt{2m}}{\hbar} \int_0^\zeta dz \sqrt{\phi - eV \frac{z}{\zeta}} \\ &= \frac{2\zeta\sqrt{2m}}{3\hbar eV} \left[ \phi^{3/2} - (\phi - eV)^{3/2} \right] \cong \frac{\sqrt{2m\phi}}{\hbar} \zeta \end{aligned}$$

d'où

$$P = \exp(-2a\zeta) \quad \text{avec} \quad a = \frac{\sqrt{2m\phi}}{\hbar} \quad (5.6)$$

Revenons maintenant sur l'approximation WKB. Nous avons montré que le développement à l'ordre 1 de l'intégrale précédente conduit à une fonction d'onde exponentielle décroissante en  $\exp(-az)$ . On peut alors facilement montrer que  $t' = 0$ , ce qui justifie l'hypothèse WKB au premier ordre. Il faut donc développer cette intégrale au second ordre pour trouver :

$$\left(\frac{t'}{t^2}\right)_{\max} \approx \frac{1}{4a\zeta} \frac{eV}{\phi}$$

Dans la limite des faibles tensions, nous avons bien  $eV \ll \phi$  ce qui justifie l'approximation WKB au second ordre.

On peut maintenant calculer le courant passant de la surface vers la pointe, égal à la densité d'électrons arrivant sur la pointe multipliée par la vitesse des électrons qui est ici la vitesse de Fermi, puisque seuls les électrons près du niveau de Fermi peuvent passer :

$$J = \rho v = nePv_F = ne \frac{\hbar k_F}{m} \exp(-2a\zeta) = \frac{2mk_F eV}{\pi \hbar^2} \Omega_0 e \frac{\hbar k_F}{m} \exp(-2a\zeta)$$

ce qui nous permet d'obtenir l'expression du courant dans le régime ohmique :

$$J = \eta V \exp(-2a\zeta) \quad \text{avec} \quad \eta = \frac{e^2 k_F^2 \Omega_0}{2\pi^2 \hbar} \quad (5.7)$$

En prenant des grandeurs numériques caractéristiques telles que  $E_F = 5$  eV,  $\Phi = 3$  eV,  $\zeta = 0,5$  nm, et pour une tension appliquée de 100 mV, on obtient les ordres de grandeur suivants :  $a \approx 10$  nm<sup>-1</sup>,  $\eta \approx 10^{14}$  Ω<sup>-1</sup> m<sup>-1</sup> et  $J \approx 10^{10}$  A/m<sup>2</sup> soit de l'ordre de 10 nA/nm<sup>2</sup>. Sachant que la section efficace de collecte de la pointe fait environ 1 nm<sup>2</sup>, on obtient un courant de l'ordre du nanoampère, tout à fait mesurable.

Nous nous proposons maintenant d'examiner la sensibilité de cet appareillage. Nous allons supposer que la distance entre la pointe et la surface varie subitement de 0,1 nm. Examinons la variation de courant correspondante. Pour cela, différencions la relation précédente ce qui donne :

$$(\ln J)' = \frac{\Delta J}{J} = 2a\Delta\zeta = 180 \%$$

Le courant est donc augmenté pratiquement d'un facteur 2 si la pointe se rapproche de la surface de seulement 0,1 nm ! La sensibilité verticale du STM est donc tout à fait remarquable. Nous allons maintenant estimer la résolution verticale en nous fixant un objectif de contrôle de variation du courant raisonnable de 10 % (mais on peut faire beaucoup mieux). La formule précédente donne alors :

$$\Delta\zeta = \frac{1}{2a} \frac{\Delta J}{J} = 0,006 \text{ nm}$$

Une telle résolution doit donc permettre non seulement de détecter aisément des marches, des lacunes, des coins, mais devrait également permettre d'être

sensible à la répartition du nuage électronique autour d'un atome. Néanmoins, la résolution verticale n'est pas la seule condition pour obtenir la résolution atomique. Il faut que la résolution latérale, qui fait intervenir la finesse de la pointe, soit également de la taille d'un atome. Il est aisé de l'estimer étant données les hypothèses de calculs : nous avons considéré que tous les électrons provenant de l'angle solide  $\Omega_0$  (calculé pour un angle au sommet  $\theta_0 = 20^\circ$ ) étaient collectés par la pointe. Donc il n'y aura pas de résolution latérale provenant de cette surface d'émission comme illustré sur la figure 5.9. Pour une distance de  $\zeta = 0,5$  nm, le rayon  $R$  de la zone explorée s'obtient facilement comme  $R = \zeta \cdot \tan \theta_0 = 0,13$  nm. La résolution latérale est donc nettement moins bonne mais reste de l'ordre de grandeur des distances interatomiques.

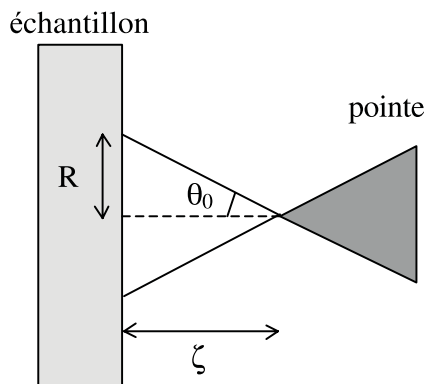


FIG. 5.9 – Schéma utilisé pour calculer la résolution latérale. Tous les électrons dans le cône d'angle au sommet  $\theta_0$  sont mélangés dans la pointe.

En conclusion, la microscopie à effet tunnel offre une très bonne résolution verticale, ce qui permet de voir facilement les marches, par exemple. En revanche, la résolution latérale est moins bonne et dépend fortement de la finesse de la pointe. Ce calcul montre également qu'on mesure la densité électronique très proche du niveau de Fermi. Ainsi, si cette densité est très inhomogène (cas des matériaux covalents), la résolution atomique est relativement facile à obtenir. En revanche, si elle est au contraire peu contrastée comme dans les métaux par exemple (gaz d'électrons), la résolution atomique est alors beaucoup plus difficile à obtenir.

Enfin, l'intérêt majeur des techniques de microscopie de surface repose sur la possibilité d'obtenir des images de dimensions très variées, de quelques microns à quelques angströms (en AFM comme en STM d'ailleurs). Un exemple est donné sur les images STM suivantes obtenues sur une surface de vanadium (001) contenant de l'oxygène en surface, qui donne des reconstructions  $1 \times n$  et  $n \times 1$  ( $n = 5, 6, 7 \dots$ ) selon les azimuts [100] et [010]. À grande échelle, on voit l'arrangement particulier de ces reconstructions entre elles, et à plus petite échelle, on obtient la résolution atomique (figure 5.10).

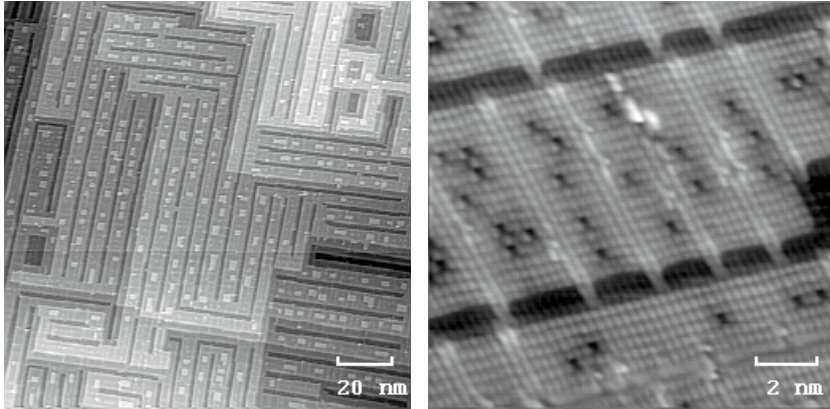


FIG. 5.10 – Images STM d’une surface de vanadium en présence d’oxygène. Ces deux images montrent le grand intérêt des microscopies à champ proche : l’échelle d’observation est grande. On observe ainsi des topographies qui peuvent être très différentes selon l’échelle.

### 5.2.2.3 Spectroscopie tunnel

Le modèle précédent est bien évidemment simpliste, et en particulier masque le fait que les électrons provenant de la surface (ou de la pointe) ne sont pas en nombre constant en fonction de leur énergie. En d’autres termes, le courant électronique arrivant sur la pointe (ou sur la surface) dépend de la densité d’état électronique de la surface (de la pointe). Il convient donc dans une description correcte du courant tunnel, de prendre en compte les densités d’états de la surface et de la pointe. Tersoff et Harmann [25] ont montré que dans le cas des basses tensions le courant tunnel est proportionnel à la densité d’états locale en surface. Un moyen de ne pas être trop tributaire de la densité d’état de la pointe est de choisir pour celle-ci un matériau avec une densité d’états quasiment constante près du niveau de Fermi (un métal de transition avec des états d assez loin de  $E_F$  d’où le choix du tungstène par exemple). Dans ce cas on peut montrer que la variation du courant avec la tension est proportionnelle à [26] :

$$\frac{dI}{dV} \propto n_{\text{ech}}(E_F + eV) \quad (5.8)$$

où  $n_{\text{ech}}(E)$  est la densité d’état près de la surface de l’échantillon. L’étude en chaque point de la variation du courant en fonction de la tension permet ainsi d’avoir la densité d’états locale de la surface : on parle de STS (scanning tunnelling spectroscopy). On remarque ainsi sur la formule (5.8) que pour des tensions positives, on explore les états vides, alors que pour des tensions négatives, on explore des états occupés (un exemple en est donné sur la figure 5.12 du paragraphe suivant). Cette technique est d’une grande puissance



notamment pour détecter des états de surface qui donnent des pics intenses dans la densité d'états [27].

### 5.2.3 Microscopie AFM

Les mouvements de la pointe sont mesurés en détectant la déflexion d'un faisceau laser par un miroir placé au dos de la pointe, comme le montre le schéma de la figure 5.11. Le gros avantage de cette technique vient du fait qu'on peut travailler facilement dans n'importe quelle atmosphère (air, eau, solution chimique), et sur n'importe quel type de surface (métallique, semi-conducteur ou isolante). En revanche, il est très difficile d'obtenir la résolution atomique de façon courante avec un AFM.

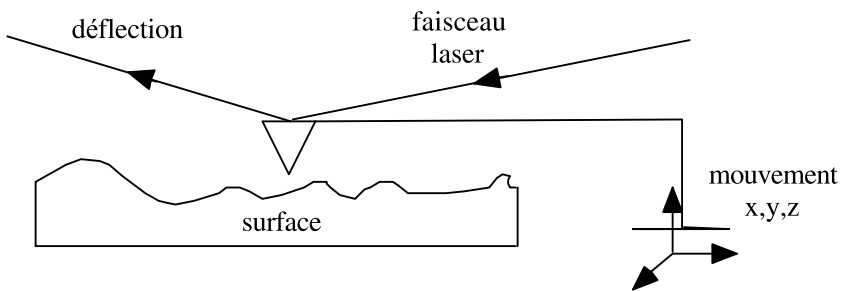


FIG. 5.11 – Principe du microscope AFM. Les mouvements de la pointe sont détectés en mesurant la déflexion d'un faisceau laser réfléchi sur un miroir solidaire de la pointe.

Les images obtenues reflètent donc le mouvement de la pointe résultant des forces entre la pointe et la surface. Pour avoir accès à la topologie de la surface, il est donc nécessaire d'inventorier les forces en présence et de paramétrer leur action sur le mouvement de la pointe. La situation est très complexe à modéliser car la pointe peut être soumise à différents types de forces. On peut distinguer : (i) les forces de liaisons chimiques, qui sont attractives à moyenne distance, mais qui peuvent être répulsives à courte distance (ionique, covalente, métallique), (ii) les forces de type physique pour lesquelles il n'y a pas de recouvrement de fonction d'onde comme les forces de Van der Waals (interaction dipolaire), qui sont également attractives à longue distance, (iii) les forces de type magnétique, pour une pointe et un échantillon magnétiques, qui donnent lieu à une microscopie particulière appelée microscopie à force magnétique (MFM) (visualisation des domaines magnétiques). Dans les méthodes les plus simples on considère tout d'abord que la pointe est un objet ponctuel placé au bout d'une poutre (appelée cantilever en AFM) qui subit des déplacements selon  $Oz$  au cours de son mouvement que nous supposons à une dimension selon l'axe  $Ox$  (pour obtenir une image, on balaie selon une direction, puis on se décale perpendiculairement d'un cran, et on balaie de

nouveau, etc.). La façon la plus simple de modéliser les mouvements de la pointe est de la considérer comme un ressort de masse  $m$ , de raideur  $k$ , et de facteur de qualité  $Q$  tel que [28] :

$$m \frac{d^2 z}{dt^2} + \frac{m\omega_0}{Q} \frac{dz}{dt} + kz = \sum \text{forces} \quad (5.9)$$

où  $\omega_0$  représente la fréquence de résonance du cantilever. On distingue alors deux modes de fonctionnement avec un AFM. Le fonctionnement le plus naturel est d'amener la pointe sur la surface, la somme des forces se ramenant aux forces entre la pointe et la surface : on parle de fonctionnement en mode contact. Mais on peut aussi appliquer en plus des forces interagissant avec la pointe, une force sinusoïdale au cours du temps : on parle alors de fonctionnement en mode vibrant. L'équation (5.9) devient :

$$m \frac{d^2 z}{dt^2} + \frac{m\omega_0}{Q} \frac{dz}{dt} + kz = F_{ps} + F_0 \cos(\omega t) \quad (5.10)$$

où  $F_{ps}$  représente la somme des forces entre la pointe et la surface, et  $F_0$  l'amplitude de la force sinusoïdale appliquée à la pointe. Le grand intérêt du mode vibrant est de pouvoir travailler près de la résonance du système cantilever/surface et donc d'être très sensible à toute anomalie à la surface. En effet, dès qu'une imperfection intervient à la surface, cette fréquence de résonance varie et l'amplitude du mouvement de la pointe est fortement affectée. L'autre avantage est que la pointe n'est pas en contact avec la surface, elle est donc préservée par rapport au mode contact où la pointe peut « évoluer » au cours des différents balayages, et d'une expérience à l'autre. Dans le cas du mode contact, l'AFM donnera donc une image de l'amplitude du bilan des forces en chaque point, alors qu'en mode vibrant, on peut montrer pour un oscillateur harmonique faiblement perturbé que la variation d'amplitude du mouvement de la pointe est proportionnelle à la variation de hauteur sur la surface [28]. Dans tous les cas, nous voyons que l'AFM ne donne pas directement  $z(x, t)$ . L'interprétation des images obtenues n'est donc pas toujours aisée, et la modélisation de ces images encore délicates.

En mode contact, la résolution n'est pas aussi bonne qu'en microscopie STM, et la résolution atomique est extrêmement difficile à obtenir. Cette technique permet néanmoins de visualiser des terrasses sur différents niveaux (un exemple de spirale de croissance visualisée en AFM est donné dans la partie 6, figure 1.10). La résolution atomique a pu être obtenue récemment en travaillant en mode vibrant (pour une revue voir [28]). Un exemple de la surstructure  $7 \times 7$  du silicium est donné sur la figure 5.12, comparée à une image obtenue au STM [29].

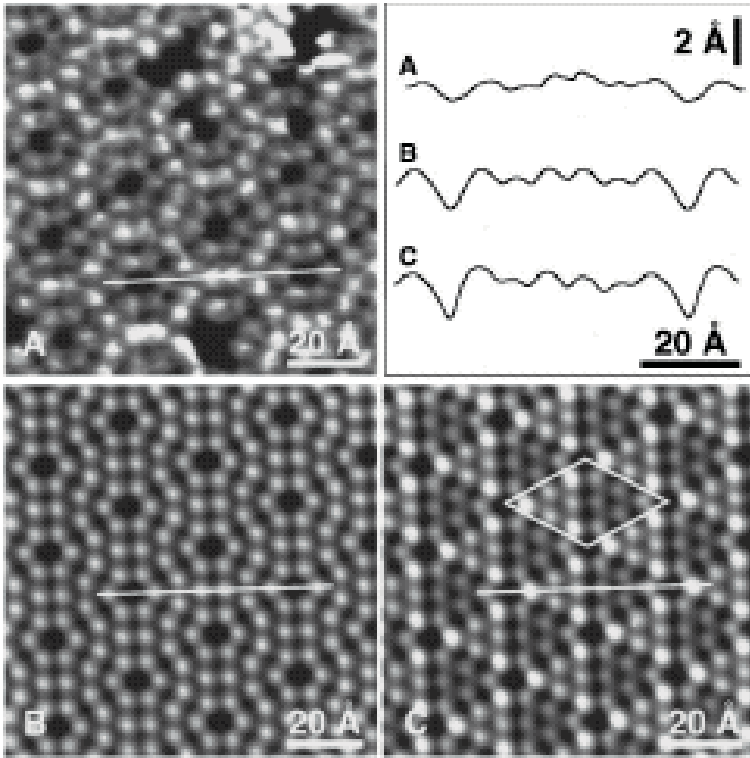


FIG. 5.12 – Reconstruction  $7 \times 7$  de la surface (111) du silicium a) en AFM, b) et c) en STM (avec des tensions différentes). Sur le graphe en haut, à droite, sont comparés les profils obtenus avec les deux techniques (d'après [29]).



# Chapitre 6

## Étude expérimentale des propriétés optiques de surface

NOUS AVONS DÉCRIT DANS LA PARTIE 2 les propriétés optiques des surfaces. L'étude expérimentale de ces propriétés est loin d'être évidente. En effet la plupart des méthodes expérimentales sont plus sensibles au volume qu'à la surface. C'est par exemple le cas de techniques usuelles telles que la réflectivité ou l'ellipsométrie respectivement basées sur la mesure de l'intensité ou de l'état de polarisation de l'onde réfléchie. Depuis quelques années, des méthodes spécifiques d'étude optique des surfaces ont été développées. C'est le cas de la réflectance anisotrope et de la génération du second harmonique.

### 6.1 Méthodes sensibles à la surface : réflectométrie et ellipsométrie

La plupart des premiers travaux concernant l'analyse des propriétés optiques des surfaces ont été effectués par réflectométrie et notamment par réflectométrie différentielle.

#### 6.1.1 Réflectométrie

Dans cette technique, on compare la réflectivité de la surface propre d'un échantillon à la réflectivité du même échantillon sur lequel on a adsorbé une espèce étrangère. La variation relative de réflectivité  $\Delta R/R$  due à l'adsorption est alors directement liée à la fonction diélectrique de la couche adsorbée. Plusieurs types d'appareillages ont été développés. Beaucoup sont basés sur l'utilisation de deux faisceaux lumineux, un sur la surface intacte, l'autre sur la surface modifiée. Cette technique a été largement utilisée dans les années 1960 pour étudier les états de surface de certains semi-conducteurs. En effet, l'adsorption d'adatoms détruit certains états électroniques de surface (par

saturation des liaisons pendantes par exemple) et modifie donc la réponse optique de la surface (voir par exemple [30] pour la modification du signal ellipsométrique).

### 6.1.2 Ellipsométrie

L'ellipsométrie est une méthode optique basée sur la mesure du changement de l'état de polarisation d'une lumière polarisée après réflexion en incidence oblique sur la surface à étudier (pour des revues voir [31–33]). On mesure le rapport des coefficients de réflexion en polarisation  $p$  et  $s$  noté :

$$\rho = r_p/r_s = \text{tg}\Psi e^{i\Delta} \quad \text{avec} \quad r_p = E_p^r/E_p = |r_p|e^{i\Delta_p} \quad \text{et} \quad r_s = E_s^r/E_s = |r_s|e^{i\Delta_s} \quad (6.1)$$

où  $E_i$  est l'amplitude complexe du champ incident en polarisation  $i$ . On en déduit ainsi  $\Psi$  et  $\Delta$  par :

$$\text{tg}\Psi = |r_p/r_s| = |E_p/E_s| \quad \text{et} \quad \Delta = \Delta_p - \Delta_s \quad (6.2)$$

où  $\Delta$  est la différence de phase entre les ondes  $p$  et  $s$  réfléchies. Dans la pratique, un ellipsomètre est constitué de cinq éléments (figure 6.1) : la source  $S$ , le polariseur  $P$  permettant d'obtenir une onde linéairement polarisée, l'échantillon  $E$  qui réfléchit la lumière incidente en transformant sa polarisation en une polarisation elliptique (figure 6.2), un analyseur  $A$  qui analyse l'état de polarisation de la lumière réfléchie et enfin un détecteur  $D$ . Les mesures ellipsométriques sont alors obtenues soit en ajustant les éléments optiques de façon à ce que l'intensité lumineuse détectée soit nulle (ellipsomètres dits à minimum nul), soit en analysant au cours du temps les variations d'intensité induites par la variation périodique de l'un des éléments optiques (ellipsomètres à analyseur tournant ou à polariseur tournant).

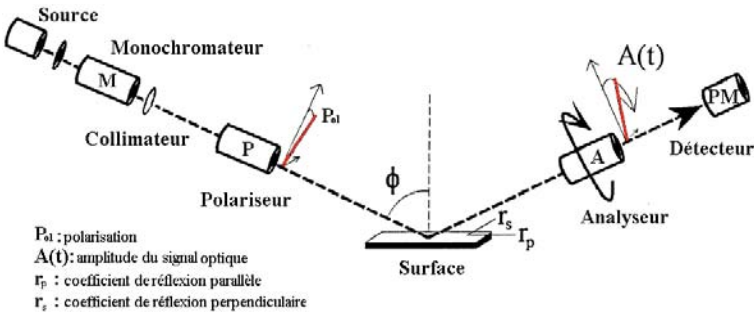


FIG. 6.1 – Schéma d'un ellipsomètre.

Examinons en quoi la technique d'ellipsométrie peut être intéressante pour étudier les surfaces. Soulignons tout d'abord qu'en ce qui concerne l'étude des

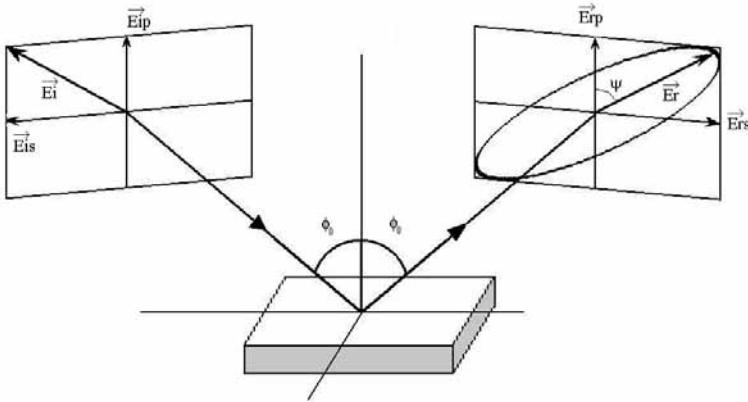


FIG. 6.2 – Variation de l'état de polarisation après réflexion sur la surface. L'onde incidente est ici linéairement polarisée, l'onde réfléchie est elliptiquement polarisée.

surfaces, la réflectométrie est beaucoup moins performante que l'ellipsométrie. Ceci peut être facilement illustré si on considère le cas particulier d'un film mince (d'épaisseur  $e$  faible devant la longueur d'onde  $\lambda$ ) déposé sur un substrat. Les fonctions diélectriques relatives du film, du substrat et du vide étant notées respectivement  $\varepsilon_f$ ,  $\varepsilon_s$  et  $\varepsilon_0 = 1$ , on montre facilement (voir exercice XI) que la variation d'état de polarisation  $\rho$  de l'onde après réflexion due à l'adsorption est :

$$\frac{\Delta(\rho)}{\rho} = \Delta(\text{tg}\Psi) + i\Delta(\Delta) = \frac{4\pi id \cos\theta_i}{\lambda} \varepsilon_f^2 \frac{\varepsilon_s(1 - \varepsilon_f)(\varepsilon_s - \varepsilon_f)}{(1 - \varepsilon_f)(\varepsilon_s \cot^2\theta_i - \varepsilon_f)} \quad (6.3)$$

Si le film et le substrat sont des diélectriques parfaits, leurs fonctions diélectriques sont réelles et  $\Delta(\rho)/\rho$  donné par (6.3) est donc un imaginaire pur. De ce fait, l'adsorption d'un film diélectrique mince sur un substrat diélectrique modifie la phase  $\Delta$  mais pas le rapport  $|\text{tg}\Psi| = |r_p/r_s|$ . Ainsi, contrairement à l'ellipsométrie qui mesure la phase  $\Delta$ , la réflectivité mesurant seulement l'intensité  $R = |r_p/r_s|^2$  est totalement insensible à l'adsorption d'un tel film. Soulignons que la sensibilité de l'ellipsométrie à la surface peut être augmentée en travaillant sous l'incidence de Brewster. Des cinétiques d'adsorption et de désorption dans le domaine de la monocouche pour des températures variables, sont ainsi parfaitement détectables sur une surface de silicium en ellipsométrie spectroscopique autour de l'angle de Brewster [34] (voir partie 2).

De plus, l'ellipsométrie permet une mesure indépendante de  $\text{tg}\Psi$  et de  $\Delta$  ce qui autorise d'avoir indépendamment accès aux composantes réelles  $\varepsilon_1$  et imaginaires  $\varepsilon_2$  de la fonction diélectrique  $\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$  sans avoir besoin d'utiliser les relations de Kramers-Kronig liant  $\varepsilon_1$  à  $\varepsilon_2$ . De façon plus générale, les mesures ellipsométriques permettent de déterminer deux paramètres parmi ces trois : épaisseur de la couche de surface, partie réelle et partie imaginaire

de la fonction diélectrique (ou indice de réfraction et coefficient d'absorption). Évidemment, il suffit de pouvoir modifier la longueur d'onde incidente à l'aide d'un monochromateur par exemple, pour déterminer ces grandeurs optiques en fonction de la longueur d'onde (ellipsométrie spectroscopique).

La puissance de la méthode est illustrée dans la figure 6.3 où est reportée la composante complexe de la fonction diélectrique de la surface reconstruite  $7 \times 7$  du Si(111) [35]. Plus précisément, les auteurs ont comparé les paramètres  $\cos \Delta$  et  $\text{tg} \Psi$  décrivant la variation d'état de polarisation d'une onde réfléchie

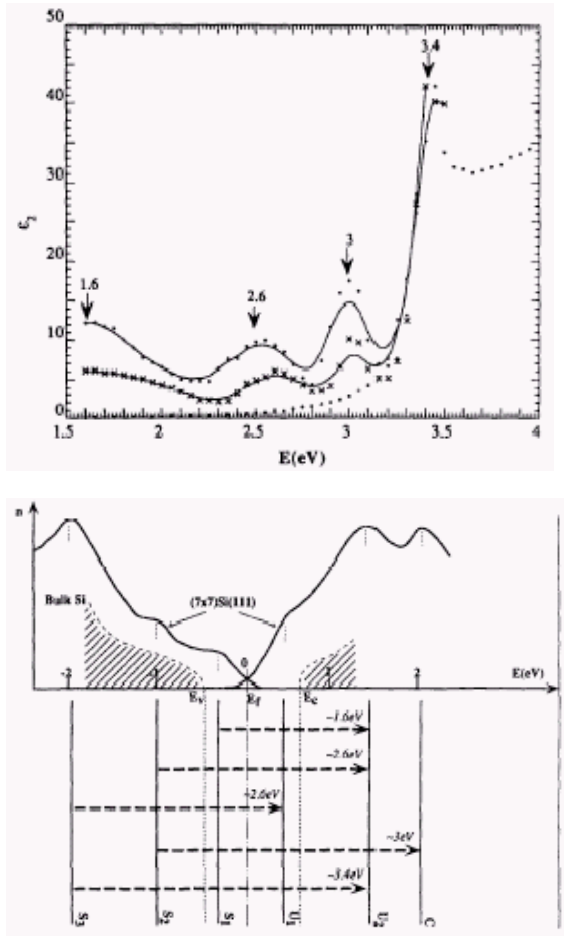


FIG. 6.3 – Partie imaginaire de la fonction diélectrique de la surface ( $7 \times 7$ ) déduite de mesures ellipsométriques [35] (en haut) et interprétation des transitions d'absorption dans le cadre d'un modèle de bandes (en bas). Pour plus de détails voir le texte.



sous incidence de Brewster (grande sensibilité à la surface) aux valeurs calculées (pour la même énergie d'irradiation) à partir des indices optiques du silicium volumique (mesurés par ellipsométrie loin de l'incidence de Brewster (voir partie 2) dans des conditions de faible sensibilité à la surface). La différence entre les deux états de polarisation est entièrement attribuée à la surface reconstruite ( $7 \times 7$ ) du silicium et permet dans un modèle à trois phases d'en déduire les composantes réelle et complexe de la fonction diélectrique de la surface ( $7 \times 7$ ) du silicium modélisée comme une couche homogène d'épaisseur  $2/3$  de la distance  $d_{(111)}$  soit 0,63 nm (épaisseur des trois couches perturbées par la reconstruction décrites par le modèle DAS de la reconstruction  $7 \times 7$  étudié dans la partie 2). Bien que les expériences aient été effectuées en polarisation  $p$  où les relations de Fresnel sont à manipuler avec précautions (voir deuxième partie), les résultats obtenus sont en bon accord avec des calculs théoriques effectués par ailleurs<sup>1</sup>. Plus précisément, sont reportées sur la figure 6.3, les variations de la composante complexe de la fonction diélectrique pour le volume Si (cercles noirs), et pour la surface ( $7 \times 7$ ) mesurée dans la direction  $[\bar{1}10]$  (étoiles), et dans la direction  $[\bar{2}11]$  (points noirs)<sup>2</sup>. Dans la partie basse de la figure est représenté le diagramme de bande de la ( $7 \times 7$ ) du silicium (issu de mesures de photoémission, voir chapitre XPS) et l'origine des différentes transitions d'absorption mesurées par ellipsométrie à 1,6 ; 2,6 ; 3 et 3,4 eV [35].

## 6.2 Vraies méthodes de surface : réflectance anisotrope et génération de fréquence somme

### 6.2.1 Génération de fréquence somme

Dans le cas de champs très intenses tels que ceux produits par certaines sources LASER, le champ de polarisation n'est plus une fonction linéaire du champ d'excitation  $\vec{E}$  (voir exercice X). Plus précisément, on a :

$$P_i = \varepsilon_0 \left[ \chi_{ij}^{(1)} E_j + \chi_{ijk}^{(2)} E_j E_k + \dots \right] \quad (6.4)$$

où  $\chi_{ij}^{(1)}$  est le tenseur de susceptibilité habituel, et  $\chi_{ijk}^{(2)}$  le tenseur de susceptibilité de second ordre (de rang trois) comportant 27 composantes. Le nombre de composantes indépendantes dépend de la cristallographie du milieu. Dans le cas particulier des matériaux dont la structure cristallographique possède un centre de symétrie (matériau centrosymétrique), le tenseur de susceptibilité

<sup>1</sup>On atteint vraiment là les limites de l'utilisation de l'ellipsométrie dans le cadre d'un modèle à trois phases !

<sup>2</sup>La différence d'intensité entre les deux directions cristallographiques est attribuée à une différence de rugosité dans les deux directions due au mode de chauffage.

de second ordre est identiquement nul. Lorsqu'un solide est soumis à l'action de deux ondes électromagnétiques  $\vec{E}_1$  et  $\vec{E}_2$  à des fréquences différentes  $\omega_1$  et  $\omega_2$ , le terme non linéaire va induire une composante de polarisation à une fréquence somme  $\omega_1 + \omega_2$ . Lorsque  $\omega_1 = \omega_2$  on parle de génération de second harmonique.

$$P_i^{(2)} = \varepsilon_0 \chi_{ijk}^{(2)} (\omega_1 + \omega_2) E_j(\omega_1) E_k(\omega_2) e^{i(\vec{k}_1 + \vec{k}_2) \cdot \vec{r}} e^{i(\omega_1 + \omega_2)t}$$

Ce ne sera pas le cas pour un matériau centrosymétrique pour lequel  $\chi_{ijk}^{(2)} = 0$ . Ainsi, si en illuminant un matériau centrosymétrique avec deux faisceaux LASER de fréquences différentes on observe un signal à la fréquence somme, ce signal ne peut provenir que de la surface où la symétrie est brisée.

Sur la figure 6.4 sont reportés les résultats d'une étude par génération du second harmonique de deux reconstructions de la surface Si(111), la reconstruction  $(2 \times 1)$  et la reconstruction  $(7 \times 7)$  [36]. Plus précisément, est reportée

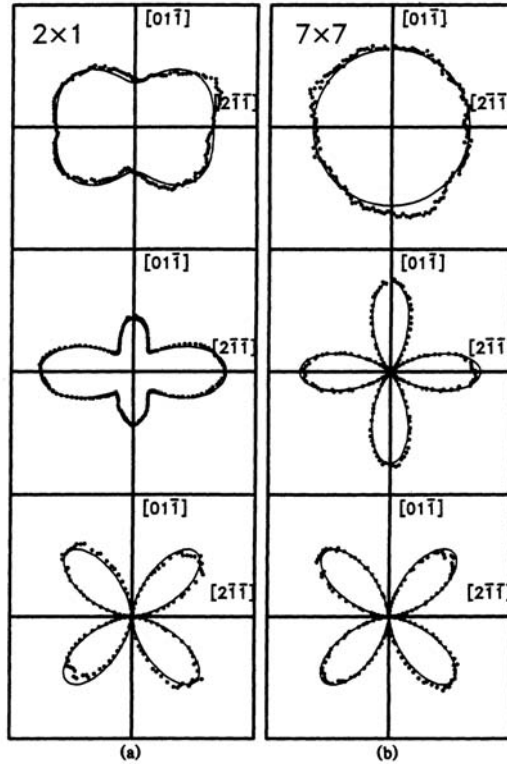


FIG. 6.4 – Étude du signal de second harmonique en fonction de la polarisation du faisceau incident pour les deux structures  $(2 \times 1)$  et  $(7 \times 7)$  du silicium. Pour plus de détails voir le texte et [36].

dans la partie supérieure de la figure l'intensité totale du signal de second harmonique en fonction de la direction de polarisation du faisceau incident (normal à la surface) pour les deux structures de surface ( $7 \times 7$ ) et ( $1 \times 1$ ). Sur les figures inférieures sont représentées les intensités du signal de second harmonique polarisé dans les directions  $[21\bar{1}]$  (partie médiane de la figure) et  $[01\bar{1}]$  (partie basse de la figure). Il est aisé de voir que les deux reconstructions sont caractérisées par des signaux très différents (courbes continues) dont les principales caractéristiques peuvent être déduites d'un modèle structural (courbes en pointillés). Dans le cas de la structure ( $2 \times 1$ ) les courbes expérimentales ont ainsi pu valider certains modèles structuraux au détriment d'autres (pour plus de détails voir [36]).

### 6.2.2 Réflectance anisotrope

Une expérience de réflectance anisotrope consiste à mesurer la différence entre les coefficients de réflexion complexes mesurés dans deux directions cristallographiques (orthogonales) de surface. Plus précisément, on mesure le rapport :

$$\frac{\Delta r}{r} = 2 \frac{r_\alpha - r_\beta}{r_\alpha + r_\beta}$$

où  $r_i$  est le coefficient de réflexion correspondant à la direction  $i$ . À cette fin, on utilise un montage expérimental identique à celui utilisé en ellipsométrie (voir paragraphe 6.1.2) si ce n'est que l'on choisit une incidence quasi normale.

Afin de comprendre la sensibilité de la méthode à la surface, considérons le cas d'un matériau cubique. Ce cristal est optiquement isotrope<sup>3</sup> et ne peut donc pas présenter d'anisotropie de réflexion. Cependant, la présence d'états de surface, d'effets de champ locaux agissant à sa surface, de plasmons de surface ou tout simplement l'existence d'un type de reconstruction de surface particulier peut induire une anisotropie des propriétés optiques de la surface du cristal. Ces états confèrent ainsi à l'anisotropie de réflexion une pure origine surfacique (voir par exemple [37]). Ainsi, de façon plus générale, le signal de réflectance anisotrope d'un matériau dont le volume est optiquement isotrope permet une mesure de ses propriétés optiques de surface (et uniquement de surface).

Considérons pour illustrer notre propos l'exemple, plus complexe, d'une surface vicinale Si(001). Lorsque la surface Si(001) n'est soumise à aucune contrainte extérieure, elle est formée de domaines alternativement reconstruits ( $1 \times 2$ ) et ( $2 \times 1$ ) dus à la dimérisation des atomes de silicium (voir figure 3.11, partie I). Les quantités de domaines ( $1 \times 2$ ) et ( $2 \times 1$ ) étant identiques, les deux directions orthogonales  $[1\bar{1}0]$  et  $[110]$  sont symétriques. De ce fait, dans

---

<sup>3</sup>Soulignons que toutes les propriétés tensorielles de rang 2 (comme les propriétés optiques) d'un cristal cubique se ramènent à un scalaire et donc à un cas isotrope. Ce n'est pas le cas des propriétés tensorielles de rang supérieur telle par exemple l'élasticité. Un cristal cubique n'est pas isotrope élastiquement !

ce cas particulier, le signal de réflectance anisotrope est défini comme :

$$\frac{\Delta r}{r} = 2 \frac{r_{[1\bar{1}0]} - r_{[110]}}{r_{[1\bar{1}0]} + r_{[110]}}$$

et il est identiquement nul même en présence d'une surface. Lorsque la surface de Si(001) est soumise à une contrainte élastique extérieure (par exemple en courbant le cristal), la proportion relative des deux domaines ( $1 \times 2$ ) et ( $2 \times 1$ ) varie (voir partie 7, figure 1.6), ce qui brise la symétrie entre les deux directions  $[1\bar{1}0]$  et  $[110]$  donnant naissance à un signal de réflectance. Il est donc possible, dans ce cas particulier, d'utiliser la réflectance anisotrope pour étudier la variation relative d'occupation de la surface par chacun des domaines ( $1 \times 2$ ) et ( $2 \times 1$ ). De façon plus générale, une telle propriété peut être avantageusement mise à profit pour étudier la variation relative de domaines de surface durant la croissance cristalline par exemple.

## Bibliographie

- [1] O. Hanlon, *A users guide to vacuum technology*, John Wiley Editor, 1989
- [2] P. Auger, *J. Phys. Radium* **6**, 205 (1925)
- [3] *Handbook of Auger Electron Spectroscopy*, Physical Electronics, Eden Prairie, 1972
- [4] M.P. Seah, W.A. Dench, *Surf. Interf. Anal.* **1**, 2 (1979)
- [5] *Low Energy Electrons and Surface Chemistry*, G. Ertl, J. Küppers, Edition VCH (Verlagsgesellschaft mbH), 1985
- [6] M. Sicot, S. Andrieu, P. Turban, Y. Fagot-Révurat, A. Tagliaferri, C. de Nadai, N.B. Brookes, F. Fortuna, F. Bertran, *Phys. Rev. B* **68**, 184406 (2003)
- [7] L. Lapena, P. Müller, G. Quentel, H. Guesmi, G. Trégliia, *App. Surf. Sci.* **212/213**, 715 (2003)
- [8] P. Turban, *Epitaxie de films minces métalliques*, Thèse de l'université H. Poincaré /Nancy I, 2001
- [9] R. Heidenreich, *Fundamentals of transmission electron microscopy*, Interscience Publisher, 1982
- [10] A. Hirsch, R. Howie, R. Nicolson, D. Plashley, M. Whelan, *Electron Microscopy of thin crystals*, Butterworths, Londres, 1985
- [11] P. Buseck, J. Cowley, L. Eyring, *High resolution transmission electron microscopy and associated techniques*, Oxford Univ. Press, 1988
- [12] C. Lei, C. Jia, J. Lisoni, M. Siegert, J. Schubert, C. Buchal, K. Urban, *J. Cryst. Growth* **219**, 397 (2000)
- [13] E. Ruska, *Z. Phys.* **83**, 492 (1933)
- [14] J. Halliday, *Techniques for electron Microscopy*, edited by D.H. Key, Davis, Philadelphia (1967), p. 525
- [15] N. Osakabe, Y. Tanishiro, K. Yagi, G. Honjo, *Surf. Sci.* **102**, 424 (1981)
- [16] K. Yagi, H. Minoda, M. Degawa, *Surf. Sci. Reports* **43**, 45 (2001)
- [17] E. Bauer, *Electronic Microscopy*, Vol. 1, edited by S. Breese, New York, Academy D **11-12** (1962)
- [18] E. Bauer, *Surf. Sci.* **299/300**, 102 (1994)
- [19] E. Bauer, *Surf. Rev. Lett.* **5**, 1275 (1998)
- [20] site <http://www.research.ibm.com/leem/>
- [21] E. Bauer, *Rep. Prog. Phys.* **57**, 895 (1994)
- [22] T. Duden, E. Bauer, *Elect. Microscopy* **47**, 379 (1998)
- [23] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.* **49**, 57 (1982)
- [24] G. Binnig, C.F. Quate, Ch. Gerber, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 930 (1986)
- [25] J. Tersoff, D.R. Hamann, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 1998 (1983) and *Phys. Rev. B* **31**, 805 (1985)
- [26] le calcul est développé par M.C. Desjonquères, D. Spanjaard dans *Concepts in surface physics*, 2nd edition, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1996

- [27] A. Biedermann, O. Genser, W. Hebenstreit, M. Schmid, J. Redinger, R. Podloucky, P. Varga, Phys. Rev. Lett. **76**, 4179 (1996)
- [28] R. Garcia, R. Pérez, Surf. Sci. Rep. **47**, 197 (2002)
- [29] R. Erlandsson, L. Olsson, P. Martensson, Phys. Rev. B **54**, R8309 (1996)
- [30] G. Bootsma, F. Meyer, Surf. Sci. **13**, 110 (1969) and Surf. Sci. **14**, 52 (1969)
- [31] R. Azzam, N. Bashara, *Ellipsometry and polarized light*, North Holland Pub. (1975)
- [32] D. Aspnes, *Spectrometric ellipsometry of solids in Optical properties of solids: new developments*, édité par Y. Seraphin, University Arizona, 800 (1976)
- [33] A. Röseler, *Infrared Spectroscopic ellipsometry*, Akademis Verlag, Berlin, 1990
- [34] S. Andrieu, F. Ferrieu, F. Arnaud d'Avitaya, Appl. Phys. A **49**, 719 (1989)  
S. Andrieu, F. Arnaud d'Avitaya, Surf. Sci. **219**, 277 (1990) and J. Cryst. Growth **112**, 146 (1991)
- [35] Z. Hammadi, M. Gauch, P. Müller, G. Quentel, Surf. Sci. **341**, 202 (1995)
- [36] T. Heinz, M. Loy, W. Thompson, Phys. Rev. Lett. **54**, 63 (1985)
- [37] Y. Borensztein, W. Mochan, J. Tarriba, R. Barrera, A. Tadjeddine, Phys. Rev. Lett. **71**, 2334 (1993)

# Problèmes et exercices

## I. Intensité d'un pic Auger \*

On cherche à établir la loi donnant l'intensité d'un pic Auger rétrodiffusée par un film comportant  $n$  couches d'épaisseur monoatomiques.

On appellera  $P_r$  la probabilité de rétrodiffusion du faisceau,  $P_e$  la probabilité d'émission d'un électron Auger vers la surface et  $P_t$  la probabilité pour que l'électron Auger traverse la couche située immédiatement sous lui.

I/ Calculer l'intensité  $I_n$  rétrodiffusée par  $n$  couches.

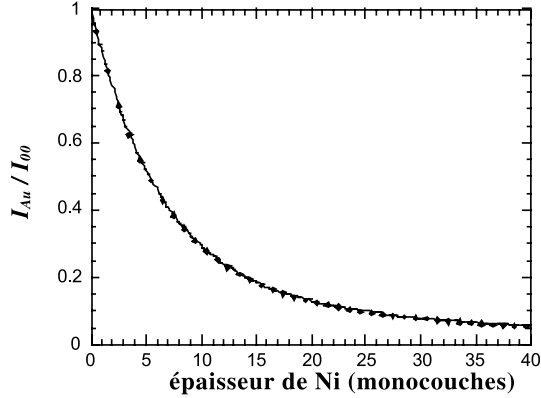
II/ Montrer que l'intensité rétrodiffusée par les  $n$  couches peut s'écrire :

$$I_n = I_\infty \left[ 1 - \left( 1 - \frac{I_1}{I_\infty} \right)^n \right]$$

## II. Composition chimique de surface en Auger \*\*

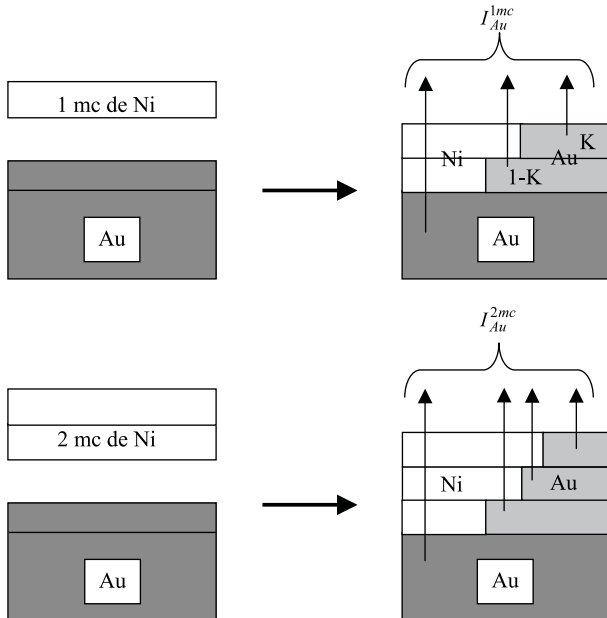
(D'après de G. Abadias, B. Gilles, A. Marty, Appl. Surf. Sci. **177**, 273 (2001).)

On examine au cours de la croissance de Ni sur Au(001) les pics Auger de Ni et Au à énergie moyenne (respectivement 489 eV et 356 eV). La croissance de Ni sur Au est couche par couche (voir partie 6). On sait par ailleurs qu'à ces énergies, le libre parcours moyen des électrons dans la matière est d'environ cinq plans atomiques. Néanmoins, même au-delà de 40 plans atomiques de Ni déposé sur Au, on continue à voir un pic d'Au, comme le montre la courbe suivante :



I/ Compte tenu du mode de croissance observé, comment expliquer la présence d’Au en spectroscopie Auger même après 40 plans atomiques déposés de Ni ?

II/ On se propose de modéliser cette courbe en faisant l’hypothèse suivante : on considère que l’échange atomique entre Ni et Au n’a lieu que dans le dernier plan atomique du film, mais pas en dessous (on néglige donc la diffusion en volume). On notera  $K$  la fraction d’atomes d’Au qui sont échangés avec Ni dans la dernière couche comme noté sur le dessin suivant :





a) Étant donné que l'intensité totale arrivant dans le détecteur s'écrit :

$$I_{\infty} = q \int_0^{\infty} (\exp -z/\lambda) dz,$$

où  $q$  est un facteur d'appareillage qu'on supposera constant, donner la relation générale entre l'intensité provenant d'une monocouche unique  $I_1$  en fonction de l'intensité obtenue pour le même matériau d'épaisseur infinie  $I_{\infty}$ . On notera  $A = (\exp -h)/\lambda$  où  $h$  est l'épaisseur d'une monocouche et  $\lambda$  le libre parcours moyen. *On remarquera que  $A$  est le facteur d'atténuation du signal Auger à travers une monocouche.*

b) Donner dans ces conditions l'intensité Auger  $I_{\text{Au}}^{1mc}$  provenant de Au dans le cas d'une monocouche de Ni déposée en fonction de  $K$ ,  $A$ ,  $I_1$ , et  $I_{\text{Au}}^{\infty}$ , en s'aidant du schéma précédent. On supposera que le libre parcours moyen est le même dans Ni et Au. Montrer que cette relation peut s'écrire sous la forme :

$$\frac{I_{\text{Au}}^{1mc}}{I_{\text{Au}}^{\infty}} = A + (1 - A)^2 K$$

c) De la même façon, montrer qu'après avoir déposé deux monocouches de Ni, on obtient la relation suivante :

$$\frac{I_{\text{Au}}^{2mc}}{I_{\text{Au}}^{\infty}} = \frac{I_{\text{Au}}^{1mc}}{I_{\text{Au}}^{\infty}} A + (1 - A)^2 K^2$$

d) En posant  $I_{\text{Au}}^{nmc}/I_{\text{Au}}^{\infty} = I_n$ , donner la relation de récurrence reliant  $I_{n+1}$  et  $I_n$ . Pour cela écrire  $I_1$  en fonction de  $I_0 = I_{\text{Au}}^{\infty}$ , et  $I_2$  en fonction de  $I_1$  et vous trouverez !

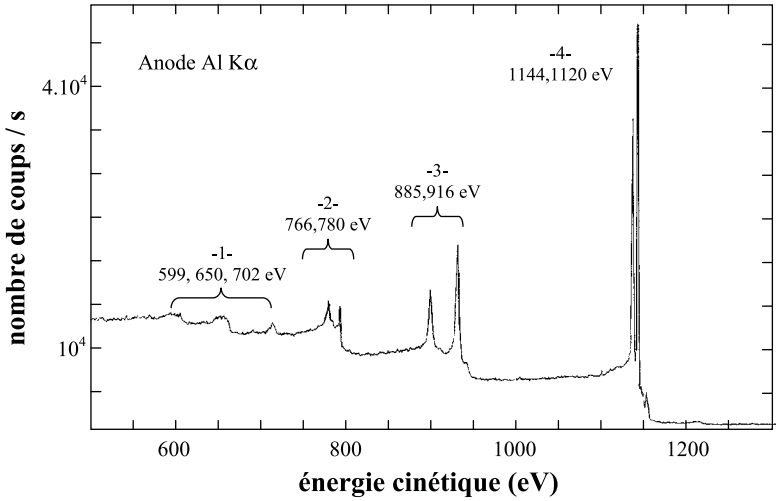
e) En supposant une solution générale du type  $I_n = aK^n + bA^n$ , calculer  $a$ ,  $b$ , et  $I_n$  en fonction de  $A$ ,  $K$ , et  $n$ . Vérifier cette expression en examinant les cas  $K = 0$  et  $K = 1$ . Justifier.

f) D'après vous, quelle pourrait être la raison de cette remontée de Au à la surface de Ni? Est-il nécessaire qu'il y ait de la diffusion en volume? Quel mécanisme proposez-vous? (voir S. Andrieu, F. Arnaud d'Avitaya, J.C. Pfister, J. Appl. Phys. **65**, 2681 (1989)).

### III. Photoémission \*

I/ On observe sur un dépôt d'un alliage binaire  $A_xB_{1-x}$  le spectre XPS brut donné ci-après, mesuré avec l'anode Al ( $h\nu = 1487$  eV). On observe quatre séries de pics, notés de 1 à 4. En mesurant le même spectre mais avec l'anode Mg ( $h\nu = 1254$  eV), on remarque que la série 1 est détectée aux mêmes énergies cinétiques qu'avec l'anode Al, alors que les autres séries sont

détectées à des énergies cinétiques d'environ 230 eV plus basses. Identifier les différents pics observés et les espèces chimiques correspondantes (on peut s'aider du site [lasurface.com](http://lasurface.com) par exemple).



II/ En première approximation, on considère que l'intensité d'une transition de niveau de cœur est proportionnelle à la section efficace d'ionisation  $\sigma$  de la transition considérée et de la quantité de l'élément par unité de volume  $\rho = N/V$  :

$$I_M \cong K \sigma_M \rho_M \quad \text{où } K \text{ est un facteur lié à l'appareillage}$$

On mesure l'aire des pics 2 et 3 indiqués sur le spectre XPS et on trouve  $I_2 = 8,7$  et  $I_3 = 15,2$  (en unité arbitraire). En déduire le pourcentage de A dans l'alliage AB, noté  $x$ , en recherchant les sections efficaces par exemple sur le site [lasurface.com](http://lasurface.com), et sachant que  $I_2$  correspond à A.

III/ Dans l'expression de  $I_M$  on a ignoré un terme important. Indiquer lequel et expliquer pourquoi cette approximation est justifiée dans notre cas.

N.B. : Cet exercice est totalement imaginé. Il ne correspond donc pas à une étude réelle de l'alliage en question.

## IV. Construction d'Ewald et cristal 2D \*

On considère un édifice cristallin à deux dimensions caractérisé par un réseau direct rectangulaire simple ( $a = 0,3$  nm,  $b = 0,4$  nm) et un motif composé d'un atome Z1 en (0,0) et un atome Z2 en (1/2,1/2).

I/ Déterminer le réseau réciproque de ce cristal 2D. Indexer les différents nœuds de l'espace réciproque et construire la première zone de Brillouin.

**II/** On éclaire cet édifice à l'aide d'un rayonnement de longueur d'onde  $\lambda$  dirigé selon la rangée  $[\bar{1}0]$  de l'espace direct. En utilisant la construction d'Ewald, préciser les indices des réflexions susceptibles d'être observés et indiquer la valeur numérique du premier angle de Bragg ( $\lambda = 0,18$  nm).

**III/** Énumérer les six premières réflexions et préciser les amplitudes correspondantes.

**IV/** Que se passe-t-il si  $Z_1 = Z_2$  ?

## V. Diffraction RHEED et reconstruction \*

On se propose d'étudier la surface d'un matériau monocristallin, maintenu sous ultra-vide, par diffraction d'électrons de haute énergie (RHEED). On sait que le matériau croît avec dans une structure cubique centrée de paramètre  $a$  selon la face (001).

**I/** Calculer le réseau réciproque 2D de la surface (001).

**II/** Donner les images de diffraction RHEED selon les azimuts [100], [110] et [210].

A.N. : Sachant que le paramètre de la maille cc est  $a = 0,3$  nm, que la tension d'accélération des électrons est  $V = 20$  kV, et que la distance échantillon/écran RHEED est  $D = 300$  mm, calculer les distances entre raies sur l'écran pour les trois directions.

**III/** Après pollution par l'oxygène, le réseau de surface observé en RHEED change. Selon [100] le diagramme est inchangé, mais selon [110], on voit apparaître des raies supplémentaires en  $(0,1/2)$  et  $(0,-1/2)$ .

a) Donner le nouveau réseau réciproque, en déduire le nouveau réseau direct et la dénomination de cette reconstruction.

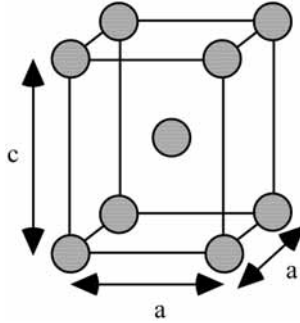
b) Ce réseau correspond à l'oxygène adsorbé en surface. En supposant que l'on a un seul atome d'O par nœud du réseau, en déduire le taux de recouvrement en O de la surface initiale, en unité de monocouche.

## VI. Construction d'un réseau réciproque à partir d'un cliché RHEED \*

On observe le même cliché RHEED à  $0^\circ$ ,  $60^\circ$ ,  $120^\circ$  et un autre cliché RHEED à  $30^\circ$ ,  $90^\circ$ ,  $150^\circ$  avec un écart entre raies  $\sqrt{3}$  fois plus grand que sur le premier cliché. Quel est le réseau réciproque ? Sachant que  $V = 30$  kV,  $D = 30$  cm, et qu'on mesure un écart sur le premier cliché de  $4,5$  mm entre raies, calculer le paramètre de la maille.

## VII. RHEED et réseau tétragonal centré \*(\*)

Soit un matériau de structure tétragonale centrée, de paramètre  $a$  et  $c$  (voir figure). On examine la face (110) de ce matériau par diffraction d'électrons rapides (RHEED).



**I/** Calculer le réseau réciproque 2D de cette face. discuter les cas  $c/a = 1$  et  $c/a = \sqrt{2}$ .

**II/** À partir des diagrammes RHEED, comment peut-on déterminer le rapport  $c/a$  de la structure ?

**III/** On se place dans le cas  $c/a = 1$ . On dépose un autre matériau sur cette surface. En plus des raies observées précédemment, on voit apparaître des raies supplémentaires en  $1/2$  sur toutes les images RHEED. En déduire le nouveau réseau réciproque, le nouveau réseau direct et donner sa désignation en fonction de la maille élémentaire initiale.

## VIII. Diffraction et adsorption \*(\*)

On se propose d'examiner l'absorption d'un matériau B sur un support A en diffraction d'électrons RHEED. On se place en incidence très rasante pour n'être sensible qu'au dernier plan de surface. On travaille sur la face (001) de A cristallisé dans la structure cubique centrée. On posera  $d$  le paramètre de la maille cubique centrée, et  $f_A$  et  $f_B$  les facteurs de forme pour les électrons des atomes A et B.

**I/** On suppose tout d'abord que l'atome B se place au centre du carré, donc en  $(1/2, 1/2)$  dans la base définissant le réseau carré, les atomes A et B étant dans le même plan.

- a) Définir un réseau et un motif.
- b) Calculer le réseau réciproque.
- c) Expliquer comment les diagrammes RHEED vont évoluer entre la situation initiale A seul et la situation finale B adsorbé sur A.

**II/** Cette fois, on suppose que B se place en position  $(0, 1/2)$ . Mêmes questions que précédemment.

III/ À partir d'une expérience où on examine l'adsorption de B sur A, pourra-t-on distinguer les deux situations précédentes en RHEED ?

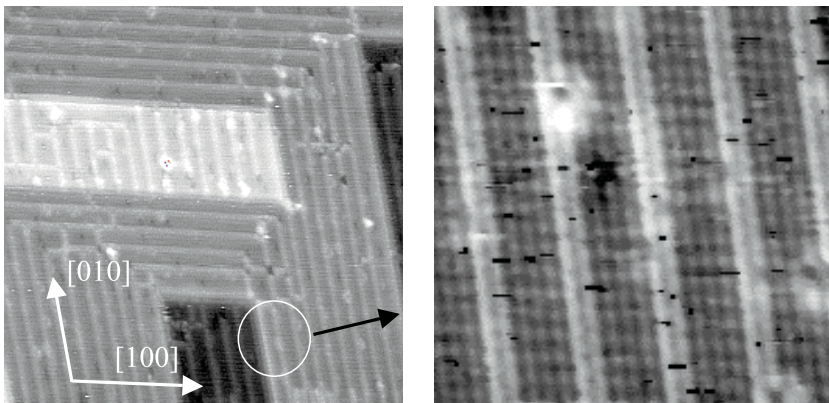
IV/ On suppose maintenant que B ne se positionne pas dans le même plan que A mais à une distance  $z_0$  au-dessus de la surface. Que va-t-on alors observer en RHEED ?

## IX. Vanadium épitaxié sur MgO : étude STM et LEED \*\*

I/ On se propose d'épitaxier un film épais de vanadium sur un substrat de MgO dont la surface est orientée selon (001). Le MgO est cubique à faces centrées de paramètre 0,421 nm et de motif : 1 atome de Mg en (0,0,0) et un atome d'O en (1/2,0,0). Le vanadium est cubique centré de paramètre 0,303 nm.

- a) Donner la surface de MgO (001) dans l'espace direct.
- b) Comment le réseau de V devrait *a priori* s'arranger sur une telle surface ?
- c) Que verra-t-on en LEED tout d'abord sur la surface du MgO, et que devrait-on voir sur la surface de V après croissance du vanadium si aucune reconstruction n'intervient ?

II/ On examine la surface ainsi obtenue au STM et on observe les images suivantes de tailles respectives  $40 \times 40 \text{ nm}^2$  et  $7 \times 7 \text{ nm}^2$ . La maille élémentaire d'une face (001) de vanadium est donnée en blanc sur l'image de droite (le réseau n'apparaît pas sous forme carrée à cause d'une dérive thermique, mais il l'est bien en réalité). La résolution atomique est atteinte sur l'image de droite.



- a) En dehors des lignes orientées selon [100] et [010], que représentent les trois couleurs (noir-gris-blanc) sur l'image de gauche ?

b) Quel est le type de reconstruction observée sur l'image de droite (on ne considèrera que le réseau, sans se soucier du motif) ?

c) Qu'observera-t-on dans le réseau réciproque en se référant au réseau sans reconstruction ?

d) L'image de gauche montre que les lignes claires responsables de la reconstruction sont présentes à la fois selon [100] et [010]. Que dire alors de la reconstruction et que verra-t-on sur le cliché de diffraction LEED ?

## X. Génération du second harmonique \*\*

Un milieu est constitué de  $N$  atomes par unité de volume. Chaque atome est constitué d'un noyau fixe auquel est lié un électron. Sous l'action d'un champ électrique  $\vec{E} = \vec{E}_0 \cos \omega t$  parallèle à l'axe  $Ox$  et de pulsation  $\omega$ , les électrons effectuent des oscillations forcées.

I/ Écrire l'équation différentielle régissant le mouvement de l'électron en supposant que l'électron est soumis à une force de rappel  $-m\omega_0^2 x - \alpha x^2 \vec{u}_x$  où le second terme anharmonique n'existe que lorsque le champ appliqué est très intense.

II/ En régime stationnaire, chercher une solution sous la forme  $x(t) = a_0 + a_1 \cos \omega t + a_2 \cos 2\omega t$  avec  $a_0 \ll a_1$  et  $a_2 \ll a_1$  (On considèrera  $\alpha x^2 \ll 1$ ). En déduire  $a_1 = \frac{eE/m}{\omega^2 - \omega_0^2}$ ,  $a_0 = -\frac{\alpha a_1^2}{2m\omega_0^2}$  et  $a_2 = \frac{\alpha a_1^2}{2m(4\omega^2 - \omega_0^2)}$ .

III/ L'amplitude du vecteur polarisation induite dans le milieu peut alors s'écrire  $P(t) = P_0 + P_1 \cos \omega t + P_2 \cos 2\omega t$ . Montrer que cela conduit à :

$$P_1 = \frac{\Omega^2}{\omega_0^2 - \omega^2} E_0, \quad P_0 = \frac{Ne^3 \alpha}{2m^3 \omega_0^2 (\omega^2 - \omega_0^2)^2} E_0^2$$

et

$$P_2 = \frac{-Ne^3 \alpha}{2m^3 (4\omega^2 - \omega_0^2) (\omega^2 - \omega_0^2)^2} E_0^2, \tag{6.1}$$

avec

$$\Omega^2 = \frac{Ne^2}{\varepsilon_0 m}$$

Tracer ces expressions en fonction de la pulsation de l'onde incidente et en déduire qu'il existe une résonance pour  $\omega = \omega_0$  et  $\omega = \omega_0/2$ .

IV/ Dans le cas d'un milieu anisotrope, montrer que l'on peut écrire les composantes du vecteur polarisation sous la forme (notation d'Einstein) :

$$P_i = P_{o_i} + \varepsilon_0 \varepsilon_{ij} E_j + \varepsilon_0 \chi_{ijk} E_i E_j$$

où  $\varepsilon_{ij}$  est le tenseur diélectrique et  $\chi_{ijk}$  un tenseur de rang 3. Utilisant alors la règle de changement d'axes valide pour un tenseur de rang 3  $\chi'_{ijk} = a_{im} a_{jn} a_{k0} \chi_{mno}$ , où  $a_{ij}$  sont les composantes de la matrice de changement d'axes, montrer que dans le cas d'un milieu centrosymétrique  $\chi_{ijk} = 0$ .

## XI. Propriétés ellipsométriques d'une couche diélectrique $*$ ( $*$ )

On s'intéresse à une couche diélectrique 1 d'indice  $n_1$  et d'épaisseur  $d$  recouvrant un matériau isotrope 2 d'indice optique  $n_2$ , le tout étant plongé dans un matériau 0 (l'air) d'indice  $n_0$ . On notera  $\varphi_0$  l'angle d'incidence sur la couche diélectrique et  $\varphi_1$  l'angle de réfraction dans la couche diélectrique.

**I/** Montrer que les coefficients de réflexion en amplitude  $r_p$  et  $r_s$  peuvent s'écrire sous la forme (avec  $i = s$  ou  $p$ ) :

$$r_i = \frac{r_{01_i} + r_{12_i} X}{1 + r_{01_i} r_{12_i} X} \quad \text{avec} \quad X = \exp\left(\frac{4i\pi}{\lambda} d (n_1^2 - n_0^2 \sin^2 \varphi_0)^{1/2}\right)$$

où  $r_{jk}$  décrit le coefficient de réflexion en amplitude sur l'interface entre les matériaux.

**II/** Montrer que l'état de polarisation de l'onde réfléchie par l'ensemble peut s'écrire sous la forme :

$$\rho = \operatorname{tg} \Psi e^{i\Delta} = \frac{r_p}{r_s} = \frac{A + BX + CX^2}{D + EX + FX^2}$$

où A, B, C, D, E et F sont des constantes que l'on déterminera en fonction des coefficients  $r_{jk}$ .

**III/** Supposant que l'épaisseur de la couche diélectrique est beaucoup plus petite que la longueur d'onde du rayonnement utilisé, montrer que l'état de polarisation de l'onde réfléchie peut s'écrire sous la forme :

$$\operatorname{tg} \Psi e^{i\Delta} = \operatorname{tg} \Psi_0 e^{i\Delta_0} \left(1 + i \frac{4\pi d}{\lambda} G\right)$$

où  $G$  est une fonction des constantes A, B, C, D, E, et F et  $\rho_0 = \operatorname{tg} \Psi_0 e^{i\Delta_0}$  l'état de polarisation de l'onde réfléchie en l'absence de toute couche diélectrique.

**IV/** En déduire que l'existence d'une telle couche diélectrique ne peut pas être mise en évidence par une étude de réflectivité mais peut être étudiée par ellipsométrie.





Quatrième partie

Surface et rayonnement  
synchrotron



Nous avons vu dans la partie précédente que le rayonnement X est d'une très grande utilité pour étudier la matière, et peut s'avérer, dans certaines conditions, sensible à la surface (XPS). Cependant les appareillages de laboratoire permettant de produire des faisceaux de rayons X sont généralement limités à une seule (ou quelques) longueur(s) d'onde et ne permettent pas d'obtenir des flux de photons très intenses. Or, si l'on veut obtenir une bonne sélectivité chimique, il est nécessaire de pouvoir choisir la bonne longueur d'onde d'excitation et si l'on veut être sensible aux faibles quantités de matière à la surface, il est nécessaire d'utiliser des flux intenses de photons X. Des accélérateurs de particules particuliers appelés synchrotrons permettent d'obtenir de tels rayonnements intenses et continus dans une large gamme d'énergie. Les synchrotrons sont cependant des machines coûteuses nécessitant une infrastructure particulière et de ce fait sont des grands équipements ouverts à toute la communauté scientifique. Du temps d'expérience ou « temps de faisceau » est accordé à toute équipe en effectuant la demande, sous réserve d'une expertise scientifique préalable. Étant donné leur coût, et surtout la forte demande de la part de communautés scientifiques variées (chimie, physique, biologie), les synchrotrons fonctionnent jour et nuit toute l'année. Il existe un synchrotron à Grenoble appelé *European Synchrotron Radiation Facility*, ou ESRF, qui accueille environ 4 000 chercheurs par an venant de toute l'Europe. L'un des plus anciens synchrotrons se situait à Orsay et était essentiellement réservé à la communauté française. Il vient de fermer ses portes alors qu'un nouvel appareil, appelé SOLEIL, est en cours de construction à Saclay.



# Chapitre 1

## Principe du rayonnement synchrotron

NOTRE OBJECTIF DANS CE CHAPITRE est de donner les idées de base permettant de comprendre ce qu'est une machine produisant un rayonnement X très intense et de large bande spectrale. La présentation simplifiée que nous proposons peut être complétée par la lecture de nombreux ouvrages spécialisés [1, 2].

### 1.1 Idées de base

Toute particule chargée soumise à une accélération émet un rayonnement. De plus, nous verrons au paragraphe 1.2 que lorsque la particule se déplace à une vitesse proche de celle de la lumière, l'intensité du rayonnement peut devenir importante dans la direction du mouvement de la particule. Les synchrotrons ont donc pour mission essentielle de fabriquer des particules rapides soumises à des champs d'accélération intenses. À cette fin :

- (i) les particules doivent circuler à grande vitesse pour obtenir le rayonnement X, donc l'émission est de courte durée. Il est ainsi nécessaire de faire circuler les particules sur une trajectoire fermée (la plus simple étant un cercle), afin de récolter le rayonnement émis en un point de cette trajectoire à chaque passage des particules chargées ;
- (ii) l'accélération des particules est obtenue par simple déviation de leur trajectoire produisant ainsi une accélération centripète  $a = v^2/R$  où  $v$  est la vitesse des particules et  $R$  le rayon de courbure local. Une telle déviation peut être simplement obtenue en faisant passer les particules chargées dans un champ magnétique perpendiculaire à leur trajectoire. Les particules sont alors déviées de leur trajectoire initiale *via* la force de Lorentz.

À partir de ces grandes lignes nous nous proposons d'étudier la physique de base du rayonnement synchrotron.

## 1.2 Émission de rayonnement par une particule chargée

Une démonstration rigoureuse du rayonnement émis par une particule chargée relativiste n'est pas chose aisée et sort du cadre de ce livre. Nous ne donnerons donc ici que quelques notions élémentaires et pour plus de détails renvoyons le lecteur aux ouvrages spécialisés tels que [1, 2]. Parmi toutes les approches publiées, celle utilisant les potentiels de Liénard-Wiechert est la plus satisfaisante. Considérons une particule de charge  $q$  dont le mouvement est décrit par une trajectoire  $\vec{r}_0(t')$  et intéressons-nous aux champs rayonnés vers un observateur situé au point  $\vec{r}$  à l'instant  $t$ . Nous noterons  $R(t') = |\vec{r} - \vec{r}_0(t')|$  la distance entre la particule et le point d'observation, et  $\vec{n}$  le vecteur unitaire entre la position de la particule à l'instant  $t'$  et le point d'observation (voir figure 1.1).

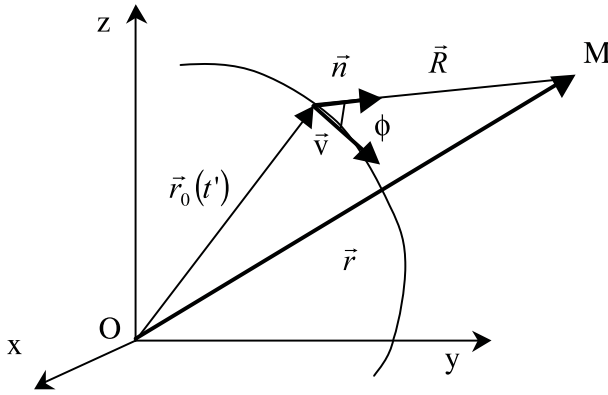


FIG. 1.1 – Schéma montrant la géométrie et les notations utilisées pour calculer le rayonnement émis par une particule chargée en mouvement.

La résolution des équations de Maxwell en potentiels retardés permet alors de déterminer les potentiels scalaires  $V$  et potentiels vecteurs  $\vec{A}$  en jauge de Lorentz :

$$V = \frac{q}{4\pi\epsilon_0 R(t-t_0)} \frac{1}{(1 - \vec{n} \cdot \vec{v}/c)} \quad \text{et} \quad \vec{A} = \frac{q}{4\pi\epsilon_0 c^2 R(t-t_0)} \frac{\vec{v}}{(1 - \vec{n} \cdot \vec{v}/c)} \quad (1.1)$$

où  $R(t-t_0) = c(t-t_0)$ . Nous noterons cette grandeur  $R$  par la suite. Le temps  $t_0$  a une signification physique claire. Il correspond au temps mis par la lumière pour aller du point d'émission au point d'observation M. Notons (1)

que pour des vitesses faibles par rapport à la vitesse de la lumière on retrouve les potentiels classiques de l'électrostatique et que (2) pour des vitesses proches de la vitesse de la lumière, les champs rayonnés peuvent être très grands dans la direction du mouvement de la particule (dans ce cas  $\vec{n} \cdot \vec{v} \approx c$ ).

À partir de ces potentiels, il est possible de calculer les champs rayonnés par la particule. En se plaçant à une distance d'observation suffisamment grande de la trajectoire de la particule (on ne garde alors que les termes en  $1/R$ ), et en posant  $\vec{a}$  l'accélération de la particule, on montre que [2] :

$$\vec{E} \cong \frac{q}{4\pi\epsilon_0 c^2 R} \frac{1}{(1 - \vec{n} \cdot \vec{v}/c)^3} \vec{n} \wedge [(\vec{n} - \vec{v}/c) \wedge \vec{a}] \quad \text{et} \quad \vec{B} = (\vec{n} \wedge \vec{E})/c \quad (1.2)$$

Ces expressions montrent (1) qu'il n'y a pas de rayonnement si l'accélération est nulle, (2) que l'observateur voit une onde plane se propageant selon  $\vec{n}$ , le trièdre  $(\vec{n}, \vec{E}, \vec{B})$  étant un trièdre direct. Considérons maintenant l'énergie rayonnée par la particule, en calculant le vecteur de Poynting  $\vec{\Sigma}$  :

$$\vec{\Sigma} = \frac{1}{\mu_0} \vec{E} \wedge \vec{B} = \frac{E^2}{\mu_0 c} \vec{n} \quad \text{d'où} \quad |\vec{\Sigma}| = \frac{q^2}{16\pi^2 \epsilon_0 c^3 R^2} \frac{|\vec{n} \wedge [(\vec{n} - \vec{v}/c) \wedge \vec{a}]|^2}{(1 - \vec{n} \cdot \vec{v}/c)^6} \quad (1.3)$$

en utilisant  $\mu_0 \epsilon_0 = 1/c^2$ . Ainsi, pour une particule dont la vitesse est proche de celle de la lumière, la puissance rayonnée se propage essentiellement vers l'avant. Nous utiliserons ces expressions par la suite dans le cas spécifique d'une particule se déplaçant à grande vitesse et subissant une accélération centripète.

### 1.3 Caractéristiques du rayonnement synchrotron

Pour obtenir un rayonnement X susceptible de provoquer des transitions entre niveaux électroniques d'un atome quelconque, il faut accélérer les particules chargées à grande vitesse, proche de la vitesse de la lumière. Il est donc nécessaire d'utiliser le formalisme relativiste. Rappelons que pour une particule de masse au repos  $m_0$ , l'énergie  $E$  est donnée par :

$$E = mc^2 = \gamma m_0 c^2 \quad \text{avec} \quad \gamma = \frac{1}{\sqrt{1 - \beta^2}} \quad \text{et} \quad \beta = \frac{v}{c} \quad (1.4)$$

En présence d'un champ magnétique  $\vec{B}$ , la particule subit la force de Lorentz  $\vec{F} = q\vec{v} \wedge \vec{B}$  qui conduit à l'accélération centripète et au rayon de courbure de la trajectoire (en considérant  $\gamma \gg 1$  et en utilisant les relations précédentes) :

$$a = \frac{v^2}{\rho} = \frac{F}{m} \quad \text{d'où} \quad \rho \approx \frac{\gamma m_0 c}{eB} = \frac{E}{ecB} = 3,3 \frac{E(\text{GeV})}{B(\text{T})}$$

On remarque ainsi que pour que  $a$  soit grand, et donc  $\rho$  petit, il faut que la masse au repos des particules soit petite, d'où l'utilisation d'électrons (ou de positrons). D'autre part, si nous imposons comme autre condition (compatible avec la taille de telles machines)  $B = 1$  T, la relation précédente montre qu'une énergie de l'ordre du GeV est nécessaire.

Examinons maintenant les expressions des champs et de la puissance rayonnée par la particule soumise à une accélération centripète. Nous considérerons que la trajectoire de la particule se situe dans le plan  $xOy$  défini sur la figure 1.1. Le module du vecteur de Poynting défini dans le paragraphe précédent s'écrit alors (en notant que  $\rho = r_0$ , voir figure 1.1) :

$$|\vec{\Sigma}| = \frac{q^2}{16\pi^2\epsilon_0c^3R^2} \frac{(\cos\phi - \beta)^2 v^4}{(1 - \beta\cos\phi)^6 r_0^2} \tag{1.5}$$

où  $\phi$  est l'angle entre la vitesse de la particule à l'instant  $t - t_0$  et le point M défini sur la figure 1.1. On remarque immédiatement que si la particule n'est pas relativiste ( $\beta \rightarrow 0$ ), la puissance varie en  $\cos^2\phi$  comme pour un dipôle. Le rayonnement est alors formé de deux lobes, l'un vers l'avant, l'autre vers l'arrière (figure 1.2). En revanche, dès que la vitesse de la particule augmente, le lobe arrière disparaît au profit du lobe avant qui s'allonge de plus en plus, conduisant pour  $\beta \rightarrow 1$  à une intensité rayonnée de façon fortement anisotrope vers l'avant selon un angle tel que  $\cos\phi = \beta$  très proche de 1<sup>1</sup>. En effectuant un développement limité de  $\cos\phi$ , on obtient finalement  $\phi = 1/\gamma$  lorsque la particule devient ultra-relativiste. La figure 1.2 montre l'évolution de l'énergie rayonnée lorsque  $\beta$  augmente. Il est important de noter que nous avons normalisé les courbes en  $(1 - \beta)^4$  pour pouvoir comparer la forme de l'énergie rayonnée. Des schémas non corrigés montreraient que le rayonnement augmente encore une fois fortement lorsque  $\beta$  s'approche de 1.

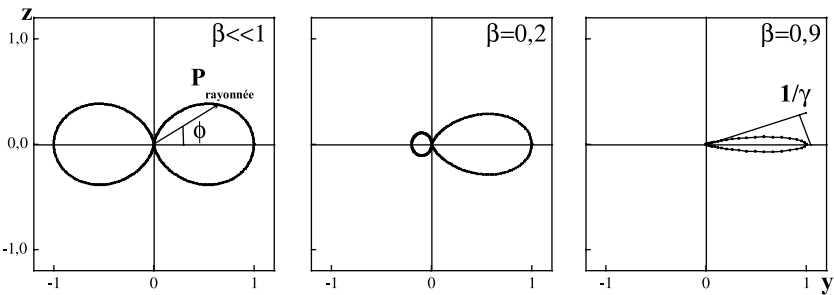


FIG. 1.2 – Énergie rayonnée par une particule chargée en fonction de sa vitesse. Lorsque cette dernière tend vers la vitesse de la lumière, le cône d'émission devient très dirigé et très fin.

<sup>1</sup>Il convient de noter que dans ce cas, l'angle  $\phi$  dans le repère de la particule ne sera pas identique à celui obtenu dans le repère fixe de l'observateur en M. La prise en compte de ces effets de relativité n'est pas nécessaire à notre propos.



En conclusion, l'orientation du rayonnement émis est tangent à la trajectoire des particules, avec une ouverture verticale extrêmement faible égale à  $1/\gamma$ . De plus, l'expression des champs du paragraphe précédent montre que le champ électrique est linéaire et orthogonal au faisceau de rayons X dans le plan de la trajectoire des particules. Enfin, une application numérique triviale montre que le champ magnétique créé est en fait très faible. Nous aboutissons à un schéma typique d'un dispositif appelé à aimant de courbure illustré sur la figure 1.3 :

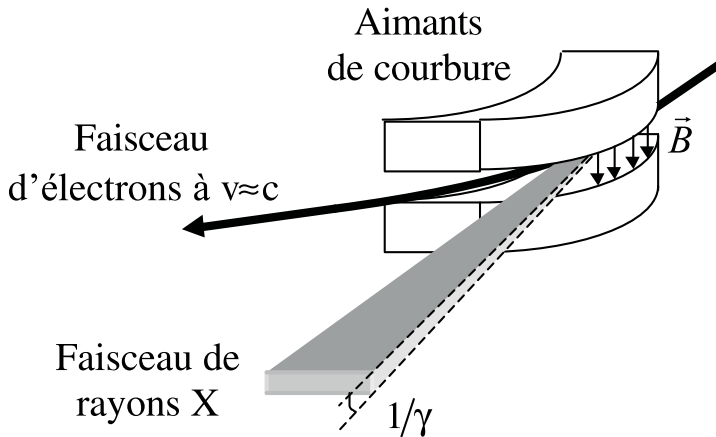


FIG. 1.3 – Schéma d'un aimant de courbure pour le rayonnement synchrotron.

La structure d'un anneau synchrotron consiste donc en une alternance de portions droites et de portions courbes où des postes expérimentaux sont installés. Étant donné qu'à chaque passage d'un aimant le faisceau de particules perd de l'énergie au profit du rayonnement émis, d'autres appareillages spécifiques sont insérés dans l'anneau pour accélérer à nouveau les particules, mais aussi pour assurer une bonne trajectoire des particules dans l'anneau. Tous ces éléments sont appelés des éléments d'insertion. Notons enfin que des éléments d'insertion différents des aimants de courbures donnent des flux de photons beaucoup plus importants, comme les onduleurs ou les *wigglers*. Le principe est toujours la modification de la trajectoire par un champ magnétique. Néanmoins, nous n'irons pas plus loin dans la description d'un anneau synchrotron et renvoyons le lecteur à la littérature abondante sur le sujet.

Il est aisé de comprendre à partir d'arguments simples que le rayonnement émis est borné par une certaine longueur d'onde dite de coupure  $\lambda_c$ . L'énergie maximum d'un photon émis ne peut être plus grande que le maximum d'énergie rayonnée. En revanche, il est possible d'émettre, pour une énergie rayonnée donnée, un photon de grande énergie ou plusieurs photons d'énergie intermédiaire. Qualitativement, le spectre de rayonnement X émis est donc continu jusqu'à la longueur d'onde de coupure. Un exemple de spectre calculé dans

le cas d'un aimant de courbure avec un champ de 1 T pour une énergie des particules de 2 GeV et un courant de 400 mA est donné sur la figure 1.4. Il est à noter que l'intensité du rayonnement émis est définie selon des critères bien spécifiques, à savoir en nombre de photons par seconde, pour une ouverture angulaire égale à 1 mrad, et pour une largeur spectrale  $BW = \Delta\lambda/\lambda = 0,1\%$  (BW signifiant *Bandwidth*).

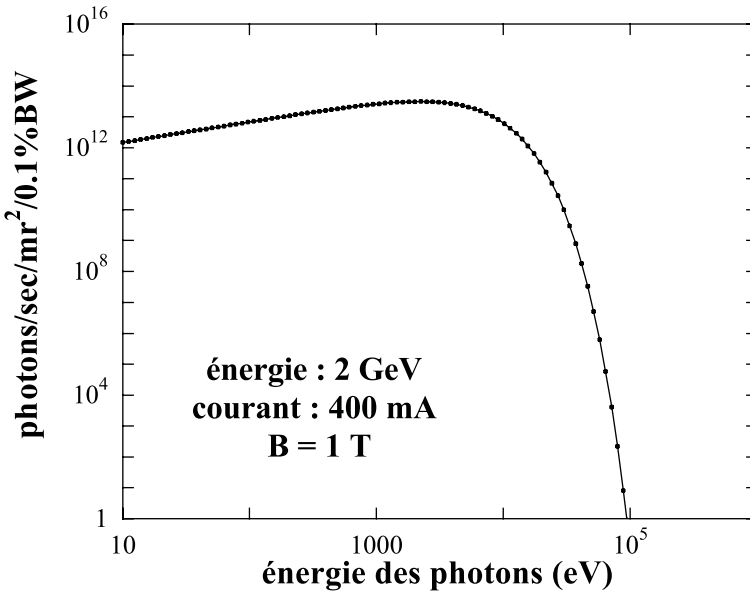


FIG. 1.4 – Calcul de la brillance pour un aimant de courbure avec un champ de 1 T, une énergie des électrons de 2 GeV et un courant de 400 mA. L'unité en ordonnée est expliquée dans le texte.

Notons qu'il existe deux types de rayonnement émis du point de vue énergétique. Certains synchrotrons sont dédiés à la production de rayons X dits « mous », c'est-à-dire couvrant une gamme spectrale de quelques dizaines d'eV à quelques keV. Ce rayonnement est particulièrement adapté pour l'analyse de niveaux électroniques proche du niveau du vide, comme les transitions  $2p \rightarrow 3d$  des métaux de transition de la série du fer par exemple. De plus, ces rayons X sont totalement absorbés par des faibles quantités de matière et nécessitent donc un milieu sécurisé restreint. D'autres synchrotrons sont dédiés à la production de rayons X dits « durs », en couvrant une gamme d'énergie de quelques keV jusqu'à 100 keV. Outre la possibilité cette fois de provoquer des transitions de niveaux de cœur profonds (comme les niveaux  $1s$  par exemple), des expériences en transmission sont également possibles, puisque l'atténuation de l'intensité du faisceau par la matière est alors beaucoup plus faible que

pour les rayons X mous. En conséquence, les expérimentations se déroulent dans un environnement très strict du point de vue de la sécurité.

Pour finir, la figure 1.5 montre une maquette du synchrotron SOLEIL. Les électrons sont tout d'abord accélérés jusqu'à 100 MeV par un accélérateur linéaire (LINAC). Ils sont ensuite amenés à l'énergie voulue (de 100 MeV à 2,75 GeV) dans un petit anneau appelé *booster*, pour être ensuite libérés dans l'anneau principal. Le grand intérêt du *booster* est de pouvoir préparer une réinjection d'électrons alors même que l'anneau principal est encore en opération, c'est-à-dire que les paquets d'électrons dans l'anneau principal n'ont pas encore atteint leur limite de durée de vie. L'utilisateur dispose donc de photons en continu jour et nuit.

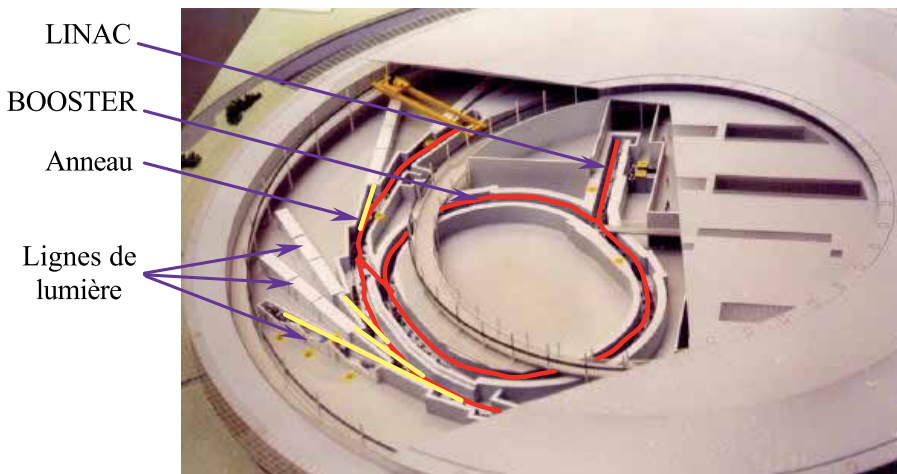


FIG. 1.5 – Maquette en coupe du synchrotron SOLEIL, constitué d'un accélérateur linéaire (LINAC), suivi d'un premier anneau de préparation du faisceau (*booster*), puis de l'anneau principal sur lequel sont connectées les expériences.



# Chapitre 2

## Interaction rayonnement – matière

BIEN QUE L'INTERACTION RAYONNEMENT/MATIÈRE soit un sujet à part entière auquel est consacré un grand nombre d'ouvrages spécialisés, il est impossible d'aborder l'utilisation du rayonnement synchrotron en physique des surfaces sans revenir préalablement sur quelques notions de base de l'interaction rayonnement/matière. Le sujet étant vaste et complexe, nous nous contenterons ici d'établir quelques formules générales utiles par la suite tout en insistant sur les principes physiques sous-jacents. Pour plus de détails nous renvoyons le lecteur à [1–12].

### 2.1 Hamiltonien d'un système photons + particules

#### 2.1.1 Expression générale et signification physique

Considérons tout d'abord des rayonnements de type rayons X, qui permettent d'exciter des niveaux de cœur ou de valence. Pour ce type de rayonnement, on peut négliger les transitions internes au noyau (leurs excitations demandent des énergies beaucoup plus grandes) et ne pas considérer les transitions de niveaux peu profonds (nécessitant des énergies faibles, correspondant généralement à des excitations dans le visible ou dans l'UV). Ici encore les phénomènes qui se produisent ne peuvent être décrits que dans le cadre de la mécanique quantique. Envisageons donc un faisceau de photons X arrivant sur un matériau. Ces photons vont interagir avec les atomes constituant le matériau. Simplifions la situation en considérant un champ radiatif dû aux photons en interaction avec un seul atome, dans un cadre non relativiste. On considère les photons comme décrits par des ondes planes, dans la limite des intensités par unité de surface faibles (ce n'est donc pas valable pour un rayonnement laser). L'hamiltonien total du système s'écrit ainsi :

$$H = T + V_{\text{coulomb}} + V_{\text{int}.B} + H_{\text{radiation}} \quad (2.1)$$

résultant de la somme de l'énergie cinétique totale des électrons  $T$ , du potentiel coulombien, de l'interaction avec le champ magnétique, et de l'énergie du rayonnement incident. Le terme d'interaction entre le champ radiatif et les électrons de l'atome n'apparaît pas ici implicitement, et nous allons donc faire appel à la mécanique de Hamilton. L'hamiltonien  $H'_{\text{part}}$  d'une particule de masse  $m$  et de charge  $q$  plongée dans un potentiel scalaire  $U(\vec{r}, t)$  et un potentiel vecteur  $\vec{A}(\vec{r}, t)$  est donné par (le lecteur pourra se référer à n'importe quel ouvrage de mécanique quantique) [3] :

$$\begin{aligned} H'_{\text{part}} &= T + V_{\text{coulomb}} = \frac{1}{2m} (\vec{p} - q\vec{A})^2 + qU(\vec{r}, t) \\ &= \frac{p^2}{2m} - \frac{q}{m} \vec{p} \cdot \vec{A} + \frac{q^2}{2m} A^2 + qU(\vec{r}, t) \end{aligned} \quad (2.2)$$

On reconnaît dans le premier terme l'énergie cinétique de la particule. En injectant cet hamiltonien dans l'expression (2.1), et dans la limite des faibles intensités du rayonnement, on peut écrire :

$$H = H_0 + H_{\text{int}} \quad \text{avec} \quad H_0 = H_{\text{part}} + H_{\text{radiation}} \quad \text{et} \quad H_{\text{part}} = \frac{p^2}{2m} + V_{\text{coulomb}}$$

d'où

$$H_{\text{int}} = \sum_{\text{particules } i} \left( \frac{-q_i}{m_i} \vec{p}_i \cdot \vec{A} + \frac{q_i^2}{2m_i} A^2 \right) + V_{\text{int.}\vec{B}} = H_1 + H_2 + V_{\text{int.}\vec{B}} \quad (2.3)$$

où l'interaction  $V_{\text{int.}\vec{B}}$  avec le champ  $\vec{B}$  s'écrit pour un électron de spin  $\vec{S}$  :

$$V_{\text{int.}\vec{B}} = -\vec{M} \cdot \vec{B} = -\frac{g_s e \hbar}{2m_e} \vec{S} \cdot \vec{B} = -g_s \mu_B \vec{S} \cdot \vec{B} \quad (2.4)$$

où  $g_s$  est le facteur de Landé de spin (égal à 2), et  $\mu_B$  le magnéton de Bohr.

Il est donc nécessaire de calculer le potentiel vecteur. Les équations de Maxwell ainsi que le traitement quantique de la lumière [4] permettent d'obtenir :

$$\begin{aligned} \vec{A}(\vec{r}, t) &= \sum_k \left\{ \vec{A}_k \exp -i(\omega_k t - \vec{k}\vec{r}) + \vec{A}_k^* \exp i(\omega_k t - \vec{k}\vec{r}) \right\} \\ &= \sum_k \left( \frac{\hbar}{2\varepsilon_0 V \omega_k} \right)^{\frac{1}{2}} \vec{\varepsilon}_k \left[ a_k \exp -i(\omega_k t - \vec{k}\vec{r}) + a_k^+ \exp i(\omega_k t - \vec{k}\vec{r}) \right] \end{aligned} \quad (2.5)$$

où  $a_k$  et  $a_k^+$  sont les opérateurs d'annihilation et de création de photons,  $\vec{\varepsilon}$  est un vecteur unitaire décrivant la polarisation de la lumière, et  $V$  le volume de la cavité renfermant le système particules + photons. L'interprétation

de l'origine physique des différents termes de l'équation (2.3) devient alors simple :

- (i) Le terme en  $\vec{p} \cdot \vec{A}$  fait intervenir des termes en  $a_k$  ou bien  $a_k^\dagger$  correspondant soit à la disparition d'un photon (état initial : particule +  $n$  photons, état final particule +  $(n - 1)$  photons), soit à la création d'un photon (état final : particule +  $(n + 1)$  photons), tout en respectant la loi de conservation de l'énergie. Le cas de la disparition d'un photon nous intéresse particulièrement ici puisque nous y voyons un moyen de sonder les niveaux d'énergie de la particule : on parle alors d'absorption.
- (ii) Le terme en  $\vec{A}^2$  fait intervenir un terme en  $a_k a_k^\dagger$  correspondant à la disparition puis à la création d'un photon durant le processus qu'on appelle alors processus de diffusion. Si la particule est dans le même état d'énergie avant et après le processus, le photon émis a la même énergie que le photon absorbé (conservation de l'énergie) et le processus est dit élastique.

### 2.1.2 Ordre de grandeur de l'interaction, résonance

En résumé, l'hamiltonien d'interaction 2.3 se décompose donc en trois termes : un premier terme linéaire en  $\vec{A}$  qui décrit les processus à un photon (absorption d'un photon, émission d'un photon), un second terme en  $\vec{A}^2$  qui décrit les processus à deux photons (diffusion), et un troisième terme décrivant l'effet Zeeman. Il convient maintenant d'estimer le poids de chacun de ces termes. On montre que<sup>1</sup> [3] :

$$\frac{V_{\text{int.}B}}{H_1} \propto \frac{\hbar k_{\text{photon}}}{p_{\text{électron}}} \quad \text{et} \quad \frac{H_2}{H_1} \propto \frac{eA}{p_{\text{électron}}}$$

Estimons le premier rapport. D'après la relation d'incertitude d'Heisenberg,  $\hbar/p \approx r_0$  le rayon de l'orbite de l'électron considéré. Dans le cas d'un hydrogénéoïde à  $Z$  électrons, pour un seuil  $ns$ , on sait que  $r_0 = na_0/Z$  où  $a_0$  est le rayon de Bohr (= 0,053 nm) et  $n$  le nombre quantique principal, d'où :

$$\frac{V_{\text{int.}B}}{H_1} \approx \frac{na_0}{Z\lambda_{\text{photon}}}$$

Prenons l'exemple du seuil 1s du fer ( $Z = 26$ ,  $E_{\text{seuil}} = 7112$  eV), il faut donc des photons de plus de 7 keV pour exciter ce seuil, ce qui correspond à une longueur d'onde des photons excitateurs d'environ 0,18 nm. Dans ce cas,  $H_s/H_1 = 0,01$ . Pour le seuil 2s ( $E_{\text{seuil}} \cong 845$  eV), on trouve 0,003. De manière générale, plus on envisage des transitions pour des électrons loin du noyau, plus le rayon de l'orbite augmente, mais plus l'énergie des photons excitateurs nécessaire pour les créer est faible. Donc ce rapport reste toujours petit.

<sup>1</sup>On utilise pour cela la relation vectorielle  $\vec{B} = \vec{\nabla} \wedge \vec{A}$  donnant dans le cas d'une onde plane  $\vec{B} = \vec{k} \wedge \vec{A}$ .

L'estimation du second rapport nécessite de comparer l'amplitude du rayonnement incident à l'amplitude des champs internes de l'atome. Considérons un rayonnement d'une puissance  $P$  de  $1 \text{ W/mm}^2$  constitué de photons d'énergie de 20 eV. Rappelons que la puissance est une énergie par unité de temps, ce qui nous donne ici un flux de photons  $J$  tel que<sup>2</sup> :

$$J = P/h\nu \approx 3.10^{17} \text{ photons/mm}^2/\text{s}$$

Sachant que la densité d'énergie rayonnée  $\varepsilon$  pour un mode  $k$  des photons s'écrit sous la forme :

$$\varepsilon_k = \frac{1}{2} (\varepsilon_0 E_k^2 + \mu_0 H_k^2) = 2\varepsilon_0 \omega_k^2 \vec{A}_k \vec{A}_k^* \quad (2.6)$$

on peut alors estimer le potentiel vecteur car :

$$P = \varepsilon_k c \quad \text{d'où} \quad A = \frac{\hbar}{(\hbar\omega)} \sqrt{\frac{P}{2\varepsilon_0 c}} \approx 10^{-12} \text{ V.s/m}$$

Or nous avons vu que la quantité de mouvement minimum dans l'atome est de l'ordre de  $\hbar/a_0$ , ce qui conduit à un rapport  $H_2/H_1 \approx 10^{-8}$ . Ce terme est donc totalement négligeable. Une autre façon intéressante de voir les choses est de comparer le champ électrique rayonné par les photons dans notre exemple avec le champ électrique que « voient » les électrons [5] :

– pour les photons dans le vide :  $E = A\omega \approx 10^4 \text{ V/m}$

– pour les électrons dans l'atome :  $E \propto \frac{e}{4\pi\varepsilon_0 a_0^2} \approx 5.10^{11} \text{ V/m}$

On remarque ainsi que le champ rayonné est bien une perturbation et que les effets non linéaires sont négligeables dans la situation considérée.

En conclusion, seul le terme dipolaire de l'hamiltonien d'interaction est significatif dans notre cas et nous ferons par la suite l'approximation :

$$H_{\text{int}} \approx -\frac{q}{m} \vec{p} \cdot \vec{A} \quad (2.7)$$

De plus l'hamiltonien d'interaction considéré ici étant petit devant l'hamiltonien de la particule, l'interaction pourra être traitée comme une perturbation. Ceci va avoir des répercussions importantes sur la compréhension des phénomènes physiques puisque nous avons attribué le phénomène d'absorption au terme en  $\vec{p} \cdot \vec{A}$  et le phénomène de diffusion au terme en  $\vec{A}^2$ . En outre, le traitement perturbatif de l'hamiltonien total fait apparaître des termes du second ordre en  $\vec{p} \cdot \vec{A}$  dont l'amplitude doit être comparée à celle du terme en  $\vec{A}^2$ . Nous verrons que ce terme quadratique en  $\vec{p} \cdot \vec{A}$  peut être particulièrement important pour une énergie de photon exactement égale à une énergie correspondant à une transition entre deux états discrets c'est-à-dire à la résonance.

<sup>2</sup>Notons que nous nous plaçons dans une situation optimiste en terme de puissance du rayonnement incident puisque les synchrotrons actuels ne permettent pas encore d'atteindre de tels flux.



### 2.1.3 Approximation dipolaire électrique

L'hamiltonien d'interaction fait donc apparaître des termes dépendants de  $\vec{A}(\vec{r}, t)$ . En raison des équations de Maxwell, le potentiel vecteur s'écrit sous la forme donnée en (2.5), c'est-à-dire sous la forme de la somme de deux ondes progressives de sens inverses. Or le produit  $\vec{k}\vec{r}$  est petit à l'échelle de l'orbite de l'électron susceptible d'être excité. Ainsi, toujours dans le cas du fer :

$$\begin{aligned} - \text{ pour le seuil 1s : } & \quad kr \approx \frac{(\hbar\omega)}{\hbar c} \frac{a_0}{Z} \approx 0,07 \\ - \text{ pour le seuil 2s : } & \quad kr \approx \frac{(\hbar\omega)}{\hbar c} \frac{2a_0}{Z} \approx 0,02 \end{aligned}$$

Ainsi, à l'échelle de l'atome, les électrons « voient » un potentiel vecteur constant dans l'espace. L'interaction dipolaire peut donc s'écrire en fonction de la polarisation du potentiel vecteur en négligeant ces variations spatiales comme :

$$\vec{p} \cdot \vec{A}(\vec{r}, t) \approx \vec{p} \cdot \sum_k \left\{ \vec{A}_k \exp -i(\omega_k t) + \vec{A}_k^* \exp i(\omega_k t) \right\} = \vec{p} \cdot \vec{A}(0, t) \quad (2.8)$$

Cette approximation est connue sous le nom d'approximation dipolaire électrique, parce que ce terme est en fait égal au terme d'énergie dipolaire électrique des électrons de l'atome dans le potentiel électrique des photons. Cette égalité peut se démontrer par un changement de jauge, et le lecteur pourra la trouver dans de nombreux ouvrages de mécanique quantique. Finalement, l'hamiltonien  $H_{\text{int}}$  s'écrit, dans l'approximation dipolaire électrique :

$$H_{\text{int}} = \sum_i \frac{-q_i}{m_i} \vec{p} \cdot \vec{A}(0, t) = -\vec{D} \cdot \vec{E}(0, t) \quad \text{avec} \quad \vec{D} = \sum_i q_i \vec{r}_i \quad (2.9)$$

ou plus simplement dans le cas d'un électron :

$$H_{\text{int}} = \frac{e}{m} \vec{p} \cdot \vec{A}(0, t) = e\vec{r} \cdot \vec{E}(0, t) \quad (2.10)$$

## 2.2 Probabilité de transition, sections efficaces, diffusion

### 2.2.1 Règle d'or de Fermi

Maintenant que nous avons établi l'hamiltonien de notre problème, nous pouvons en principe décrire les phénomènes physiques induits par le rayonnement électromagnétique. En premier lieu, rappelons que nous pouvons traiter ce problème en perturbation puisque nous avons montré que l'hamiltonien d'interaction est petit par rapport à l'hamiltonien de la particule et du rayonnement électromagnétique seuls. D'autre part, le temps intervient *via* le champ

électrique. Notre problème rentre donc idéalement dans le cadre de la théorie quantique en perturbation dépendante du temps (non relativiste).

Soit un système décrit par un potentiel  $H = H_0 + H_{\text{int}}(t)$  où  $H_{\text{int}}(t) \ll H_0$ . En perturbation, il est possible de calculer la probabilité de transition par unité de temps  $W$  d'un état discret initial  $|i\rangle$  vers un état discret final  $|f\rangle$ . Celui-ci s'écrit (voir appendice B) :

$$W_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar^2} |\langle f | H_{\text{int}} | i \rangle|^2 \delta(\omega_{fi}) \quad (2.11)$$

Pour une transition d'un état discret initial vers un continuum d'états finaux de densité d'état  $\rho_f$ , cette relation devient la suivante (en posant  $H_{fi} = \langle f | H_{\text{int}} | i \rangle$ ), connue sous le nom de règle d'or de Fermi :

$$W_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} \rho_f |H_{fi}|^2 \quad (2.12)$$

Dans le cadre de l'approximation dipolaire, l'hamiltonien d'interaction apparaît comme une perturbation sinusoïdale en temps *via* le champ de la forme  $H_{\text{int}}(t) = \alpha \cdot e^{-i\omega t} + \alpha^+ \cdot e^{+i\omega t}$ , si bien que la règle d'or de Fermi devient (voir appendice C) :

$$W_{i \rightarrow f} \approx \frac{2\pi}{\hbar^2} \left\{ |\alpha_{fi}|^2 \delta(\omega_{fi} - \omega) + |\alpha_{fi}^+|^2 \delta(\omega_{fi} + \omega) \right\} \quad (2.13)$$

Pour l'interaction dipolaire qui nous intéresse,  $\hbar\omega$  est l'énergie du photon et :

$$\begin{aligned} \alpha &= a_k \quad \text{est l'opérateur annihilation d'un photon :} & E_f - E_i &= \hbar\omega \\ \alpha^+ &= a_k^+ \quad \text{est l'opérateur création d'un photon :} & E_i - E_f &= \hbar\omega \end{aligned}$$

Ainsi, le premier terme de la règle d'or de Fermi correspond à l'absorption d'un photon, et le second à la création d'un photon. Pour les phénomènes d'absorption, c'est évidemment le premier terme qui nous intéresse.

Nous venons de décrire en terme de probabilité le cas de l'absorption. Le cas de la diffusion d'un photon de haute énergie par une particule fait intervenir la partie en  $\vec{A}^2$  du potentiel d'interaction. De plus, nous venons de voir que l'interaction dipolaire peut mener à l'absorption mais aussi à l'émission d'un photon. La succession de ces événements peut également rentrer dans le processus de diffusion. À la résonance, la contribution de l'interaction dipolaire à la probabilité de transition en diffusion s'écrit alors sous la forme [6] :

$$W_{fi}^{\text{rés}} \propto \frac{\langle i, \vec{k}_f, \vec{\varepsilon}_f | H_{\text{int}} | f, 0 \rangle \cdot \langle f, 0 | H_{\text{int}} | i, \vec{k}_i, \vec{\varepsilon}_i \rangle}{E_i - E_f + \hbar\omega + i\hbar\frac{\Gamma}{2}} \quad (2.14)$$

où l'état  $i$  est celui de l'électron du niveau de cœur à exciter d'énergie  $E_i$ , l'état  $f$  celui de l'électron dans le niveau excité d'énergie  $E_f$ ,  $\vec{k}_i, \vec{\varepsilon}_i$  les vecteurs d'onde et de polarisation du photon incident et  $\vec{k}_f, \vec{\varepsilon}_f$  ceux du photon

émis,  $\hbar\omega$  l'énergie du photon incident et enfin  $\Gamma$  la durée de vie du niveau excité.  $H_{\text{int}}$  est dans notre cas de figure l'hamiltonien d'interaction dipolaire, terme prépondérant comme nous l'avons vu précédemment. En raison du dénominateur, on obtient ainsi une probabilité de transition qui augmente très fortement au voisinage d'une transition électronique. On parle alors de diffusion résonante.

## 2.2.2 Section efficace d'absorption

D'un point de vue expérimental, c'est la section efficace, souvent notée  $\sigma$ , qui est mesurable : elle est définie ici comme étant le nombre de transitions excitées normalisé au flux des photons  $X$  incidents susceptibles de les provoquer. Ainsi, si  $j$  est le flux de photons incidents,  $\rho$  la densité de photons et  $V$  le volume élémentaire pour un photon (considéré comme un oscillateur harmonique en théorie quantique de la lumière [4]), l'absorption totale s'écrit :

$$\sigma = \frac{W_{i \rightarrow f}}{j}, \quad j = \rho c = \frac{c}{V} \quad \text{d'où} \quad \sigma = \frac{2\pi V}{\hbar c} \sum_f \rho(E_f) |\langle f | H_{\text{int}} | i \rangle|^2 \quad (2.15)$$

Dans le cadre de l'approximation dipolaire électrique, nous avons  $H_{\text{int}} = e\vec{r} \cdot \vec{E}(0, t)$ , avec pour expression du champ électrique [4] :

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \sum_k i \left( \frac{\hbar\omega_k}{2\varepsilon_0 V} \right)^{1/2} \vec{\varepsilon}_k \left[ a_k \exp -i(\omega t - \vec{k}\vec{r}) - a_k^+ \exp i(\omega t - \vec{k}\vec{r}) \right] \quad (2.16)$$

où  $a_k$  et  $a_k^+$  sont les opérateurs d'annihilation et de création de photons, et  $\vec{\varepsilon}$  le vecteur polarisation de la lumière. Dans le cas de l'absorption, seule la contribution en  $H_{\text{int}}(t) = \alpha e^{-i\omega t}$  nous intéresse et s'écrit alors sous la forme :

$$H_{\text{int}} = ie \sqrt{\frac{\hbar\omega}{2\varepsilon_0 V}} \vec{d} \cdot \vec{\varepsilon} \quad \text{où} \quad \vec{d} = \sum_j \vec{r}_j \quad (2.17)$$

et la section efficace d'absorption s'écrit ( $\alpha$  est la constante de structure fine) :

$$\sigma = 4\pi^2 \alpha \hbar\omega \sum_f \rho(E_f) \left| \langle f | \vec{d} \cdot \vec{\varepsilon} | i \rangle \right|^2 \quad (2.18)$$

## 2.2.3 Section efficace de diffusion élastique : diffraction

### 2.2.3.1 Section efficace et facteur de forme d'un atome isolé

Différents processus de diffusion sont possibles en fonction des caractéristiques des photons incidents et diffusés (diffusion élastique/inélastique, influence de l'énergie du photon incident). Nous nous intéresserons ici uniquement au processus de diffusion menant à la diffraction (photons de faible

longueur d'onde, de l'ordre d'une distance interatomique, donc de grande énergie) communément appelé diffusion Thomson. Nous intégrerons également les processus résonants qui peuvent être d'une très grande utilité pour l'étude des surfaces.

Le traitement de la diffusion d'un photon par une particule peut s'effectuer en calculant l'élément de matrice en  $\vec{A}^2$  (voir [7, 8]), mais nous proposons une méthode plus classique qui a le mérite de faire apparaître le facteur de structure de façon simple. Nous allons tout d'abord modéliser le photon incident par une onde plane (justifié car la source est toujours très loin de l'échantillon à analyser) de fonction d'onde  $\psi_{\text{inc}}(\vec{k}, \vec{r}) = \exp i\vec{k} \cdot \vec{r}$  arrivant sur un centre diffuseur. La mécanique quantique permet de montrer que cette onde va être diffusée par ce centre pour donner en première approximation loin du diffuseur, dans la direction  $\theta$ , la fonction d'onde [3] :

$$\psi'(\vec{k}, \vec{r}) \propto \exp i\vec{k} \cdot \vec{r} + f(\theta) \frac{\exp ikr}{r} = \psi_{\text{inc}} + \psi_{\text{diff}} = \text{onde plane} + \text{onde diffusée} \quad (2.19)$$

où  $\theta$  est l'angle entre la direction du faisceau incident et le détecteur, comme le montre la figure 2.1. La solution de l'équation de Schrödinger donne donc une onde diffusée sphérique d'amplitude  $f(\theta)$ , terme généralement appelé amplitude de diffusion.

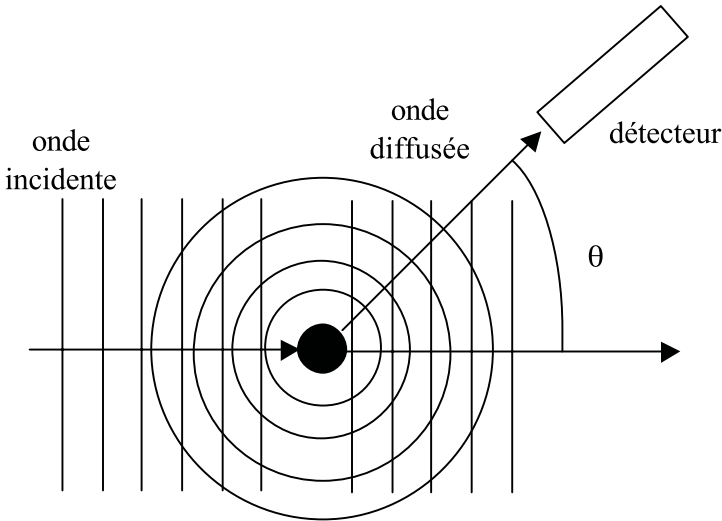


FIG. 2.1 – Notations utilisées pour la diffusion d'une onde plane par un centre diffuseur.

Il faut maintenant définir la section efficace de diffusion  $\sigma$  comme la capacité du système à diffuser les photons incidents et définie comme le nombre de photons diffusés par unité de temps normalisé aux flux de photons incidents.

On exprime généralement la section efficace différentielle  $d\sigma/d\Omega$  obtenue pour une direction  $\theta$  dans un cône d'angle solide  $d\Omega$ . Pour un processus élastique, le nombre de photons diffusés à travers une surface  $dS$  par seconde  $\phi_{\text{diff}}$  s'écrit :

$$\phi_{\text{diff}} = cdS |\psi_{\text{diff}}|^2 = cdS \frac{|f(\theta)|^2}{r^2} = c |f(\theta)|^2 d\Omega$$

où  $c$  est la vitesse du photon. Le flux incident total s'écrit  $c |\psi_{\text{inc}}|^2 = c$ . Ainsi, si tous les photons étaient diffusés, on verrait selon  $\theta$  dans le cône d'angle solide  $d\Omega$  un flux égal à  $cd\Omega$ . La section efficace différentielle devient ainsi :

$$\frac{d\sigma(\theta)}{d\Omega} = \frac{c |f(\theta)|^2 d\Omega}{cd\Omega} = |f(\theta)|^2 \quad (2.20)$$

On obtient ainsi que la section efficace différentielle pour un centre diffuseur seul est égale au module carré de l'amplitude de l'onde diffusée dans la direction considérée.

Pour un électron unique dans un atome<sup>3</sup>,  $|f(\theta)|$  se réduit au rayon classique de l'électron  $r_0 = e^2/4\pi\epsilon_0 mc^2$  appelé aussi facteur de diffusion Thomson (exercice VIII) [3–8].

Pour un ensemble d'électrons dans un atome, il faut tenir compte des interférences entre les ondes diffusées par tous les électrons autour du noyau. En notant  $\vec{k}_i$  le vecteur d'onde du photon incident et  $\vec{k}_f$  le vecteur d'onde du photon sortant, on montre facilement que la différence de chemin optique s'écrit  $(\vec{k}_f - \vec{k}_i) \cdot \vec{r} = \vec{q} \cdot \vec{r}$  où  $\vec{r}$  définit la position de l'électron par rapport à l'origine (qui peut être choisie sur le noyau). L'amplitude de diffusion s'écrit alors :

$$f(\theta) = \int_{\text{atome}} \rho(r) \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}) d^3r = f(q) \quad (2.21)$$

Ce terme connu sous le nom de facteur de forme atomique, correspond en fait à la transformée de Fourier de la densité électronique  $\rho(r)$  de l'atome considéré.

### 2.2.3.2 Section efficace et facteur de structure d'une assemblée d'atomes

Examinons maintenant le cas d'une assemblée d'atomes. Nous considérons toujours le cas d'un cristal de structure parfaite. Dans ce cas, comme nous venons de l'écrire pour différents centres diffuseurs que constituent les électrons dans l'atome, il faut prendre en compte les différents atomes diffuseurs dans le cristal ainsi que le déphasage respectif des ondes diffusées.

<sup>3</sup>Nous parlons d'électron dans un atome car un électron libre ne peut absorber un photon, la loi de conservation de l'énergie ne pouvant être respectée.

L'amplitude diffusée que nous notons maintenant  $A(\vec{q})$  s'écrit alors :

$$A(\vec{q}) = \sum_{\text{atomes } j} f_j(q) \exp i\vec{q} \cdot \vec{r}_j \quad (2.22)$$

Étant donné que le cristal parfait est caractérisé par une maille primitive qui se répète par translation, on peut alors écrire l'intensité pour un cristal infini :

$$\begin{aligned} I(\vec{q}) &= A(\vec{q}) A^*(\vec{q}) \\ &= \left| \sum_{\text{atomes } j} f_j(q) \exp i\vec{q} \cdot \vec{r}_j \right|_{\substack{\text{maille} \\ \text{primitive}}}^2 \\ &\quad \times \frac{1}{V^2} \sum_{\vec{G}} \delta(q_x - G_x) \delta(q_y - G_y) \delta(q_z - G_z) \end{aligned} \quad (2.23)$$

où  $V = abc$  est le volume de la maille primitive,  $\delta$  la fonction de Dirac et  $\vec{G}$  les vecteurs du réseau réciproque définis par la base décrivant la maille primitive. Le premier terme est généralement noté  $|F(\vec{q})|^2$  où :

$$F(\vec{q}) = \left( \sum_{\text{atomes } j} f_j(q) \exp i\vec{q} \cdot \vec{r}_j \right)_{\substack{\text{maille} \\ \text{primitive}}} \quad (2.24)$$

est appelé facteur de structure. Ce facteur décrit l'amplitude diffusée par une maille primitive.

Dans le cas d'un cristal fini avec  $N_x, N_y, N_z$  particules selon les trois axes, la somme finie d'exponentielles conduit à :

$$I(\vec{q}) = |F(\vec{q})|^2 \left( \frac{\sin N_x q_x a/2}{\sin q_x a/2} \right)^2 \left( \frac{\sin N_y q_y b/2}{\sin q_y b/2} \right)^2 \left( \frac{\sin N_z q_z c/2}{\sin q_z c/2} \right)^2 \quad (2.25)$$

Notons que si pour un système de taille infinie on a simplement  $I(\vec{q}) = |F(\vec{q})|^2$  (avec  $\vec{q}$  égal à un vecteur du réseau réciproque), pour un système de taille finie  $|F(\vec{q})|^2$  est multiplié par une fonction appelée facteur de forme du système (à ne pas confondre avec le facteur de forme atomique). On obtient ainsi des pics élargis en raison de la taille limitée du système, la largeur des raies étant inversement proportionnelle à cette taille.

### 2.2.3.3 Prise en compte de la résonance : diffusion anormale

Nous avons jusqu'à présent décrit la diffusion du rayonnement à partir de l'interaction avec un électron libre. En fait, les électrons ne sont pas libres, mais liés aux atomes. Lorsque la fréquence d'un rayonnement est voisine de

l'une des fréquences propres de l'atome, il se produit une résonance. On parle alors de diffusion anormale. Il n'est plus alors possible de définir le facteur de diffusion de façon aussi simple que dans le paragraphe précédent. Une simple analyse du mouvement d'un électron considéré comme un oscillateur harmonique amorti (exercice VIII) montre aisément que le moment dipolaire de l'électron oscillant s'écrit alors sous la forme d'un nombre complexe décrivant la résonance et le déphasage [6, 7]. Il en est de même du facteur de diffusion atomique que l'on écrit alors sous la forme

$$f(\vec{q}, E = \hbar\omega) = f_0(\vec{q}) + f'_0(E) + if''_0(E) \quad (2.26)$$

où  $f(\vec{q})$  est le facteur de diffusion Thomson de l'atome seul (provenant du potentiel d'interaction en  $\vec{A}^2$ ),  $f'_0(E)$  le terme qui tient compte de la résonance et dépend peu de  $\vec{q}$ , et enfin  $f''_0(E)$  qui rend compte de l'absorption des photons sans émission (ces deux termes provenant du potentiel en  $\vec{p} \cdot \vec{A}$  développé à l'ordre 2). Ce dernier terme est effectivement important car il est nécessaire de prendre en compte ce processus d'absorption, puisqu'il va diminuer le nombre de photons détectés dans la direction d'observation. On remarquera qu'il est nécessaire d'écrire cette contribution en  $if''_0$  puisque le module carré de  $f(\vec{q}, E)$  donnera bien lieu à un terme négatif  $-(f''_0)^2$  dans la section efficace de diffusion, traduisant la perte d'intensité par absorption. Notons que (1) les variations de  $f'_0(E)$  et  $f''_0(E)$  ne sont importantes qu'au voisinage de l'absorption et que (2)  $f'_0(E)$  et  $f''_0(E)$  sont liés par les relations de Kramers-Krönig [10].

#### 2.2.3.4 Prise en compte de la polarisation

Nous avons volontairement omis jusqu'à présent d'intégrer dans la formulation précédente la polarisation des photons incidents et diffusés. Il est néanmoins important de la prendre en compte pour décrire les phénomènes de diffusion, puisque le rayonnement synchrotron est polarisé (linéairement ou circulairement). On montre en fait simplement que la section efficace de diffusion d'un photon par un électron sur un atome s'écrit [7] :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = r_0^2 \left( 1 - (\vec{\varepsilon} \cdot \vec{k}')^2 \right) \quad (2.27)$$

où  $r_0$  est le facteur de diffusion Thomson pour l'électron,  $\vec{\varepsilon}$  un vecteur unitaire définissant la polarisation du photon incident, et  $\vec{k}'$  le vecteur d'onde du photon diffusé. Ce terme supplémentaire peut prendre des formes très diverses qu'il faut absolument prendre en compte. Illustrons ceci par deux exemples.

Dans le cas d'un rayonnement incident polarisé linéairement selon (100) et se propageant dans le plan selon (001),  $\vec{k}'$  s'écrit  $(\sin\theta \cos\varphi, \sin\theta \sin\varphi, \cos\theta)$  en coordonnées sphériques ( $\theta$  est l'angle entre  $\vec{k}$  et  $\vec{k}'$  et  $\varphi$  l'angle entre  $\vec{k}'$  et le plan perpendiculaire à  $\vec{k}$ ). Le facteur de polarisation s'écrit alors  $(1 - \sin^2\theta \cdot \cos^2\varphi)$ .

Si au contraire le rayonnement incident n'est pas polarisé, comme pour un appareillage classique de diffraction, alors la polarisation  $\vec{\varepsilon}$  est orientée au hasard dans le plan perpendiculaire à (001), ce qui revient à faire varier  $\varphi$  aléatoirement entre 0 et  $2\pi$ . On ne peut alors que définir un facteur de polarisation moyen :

$$1 - \left\langle \left( \vec{\varepsilon} \cdot \vec{k}' \right)^2 \right\rangle = 1 - \sin^2 \theta \langle \cos^2 \varphi \rangle = 1 - \frac{1}{2} \sin^2 \theta = \frac{1}{2} (1 + \cos^2 \theta)$$

qui est le facteur de Lorentz bien connu des cristallographes.

Le cas d'une polarisation incidente circulaire est aussi rencontré en rayonnement synchrotron, puisqu'elle offre de nouvelles possibilités d'analyse notamment en diffraction magnétique de rayons X. Il est possible également de formaliser la section efficace de diffusion en fonction de la polarisation circulaire [7], mais cet exercice n'est pas utile ici compte tenu des objectifs fixés dans ce livre.

## 2.3 Transitions dipolaires et règles de sélection

L'approximation dipolaire électrique conduit à l'expression de la probabilité de transition par unité de temps d'un état  $i$  vers un état  $f$  qui dépend de l'élément de matrice dipolaire électrique  $\langle f | \vec{r} \cdot \vec{\varepsilon} | i \rangle$ . Nous nous proposons de montrer que dans ce cadre seules certaines transitions sont permises. Plaçons-nous dans un cas simple à un électron dans un potentiel central (atome d'hydrogène) dans l'état initial  $(n_i, l_i, m_i)$  et transitant vers l'état final  $(n_f, l_f, m_f)$ . Les fonctions d'onde  $(n, l, m)$  s'écrivent  $\psi(n, l, m) = R_{n,l}(r) \cdot Y_l^m(\theta, \varphi)$  où  $Y_l^m(\theta, \varphi)$  sont les harmoniques sphériques. Considérons alors plusieurs cas :

1) Si on choisit l'axe  $z$  selon la direction du champ électrique, alors on a [3] :

$$\vec{r} \cdot \vec{\varepsilon} = z = r \cos \theta = \sqrt{4\pi/3} \cdot r Y_1^0(\theta)$$

$$\langle f | \vec{r} \cdot \vec{\varepsilon} | i \rangle \propto \iint Y_{l_f}^{m_f*}(\theta, \varphi) Y_1^0(\theta) Y_{l_i}^{m_i}(\theta, \varphi) d\Omega$$

et cette intégrale est non nulle seulement si :

$$l_f = l_i \pm 1 \quad \text{et} \quad m_f = m_i. \quad (2.28)$$

2) En prenant une polarisation du champ électrique selon  $x$  ou  $y$ , la condition devient  $m_f = m_i \pm 1$ . L'opérateur polarisation électrique n'agit pas sur le spin mais dans ce type de transition le spin se conserve. Les règles de transitions dipolaires électriques sont donc :

$$\Delta l = \pm 1, \quad \Delta m = -1, 0, +1, \quad \text{et} \quad \Delta s = 0 \quad (2.29)$$



3) Dans le cas d'une polarisation circulaire droite ou gauche, la polarisation s'écrit (les indices G et D se réfèrent aux polarisations gauches et droites respectivement) :

$$\vec{\varepsilon}_G = \frac{1}{\sqrt{2}} (\vec{e}_x + i\vec{e}_y) \quad \text{et} \quad \vec{\varepsilon}_D = \frac{1}{\sqrt{2}} (\vec{e}_x - i\vec{e}_y)$$

d'où

$$(\vec{r} \cdot \vec{\varepsilon}_G) = -\sqrt{\frac{4\pi}{3}} r Y_1^1 \quad \text{et} \quad (\vec{r} \cdot \vec{\varepsilon}_D) = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} r Y_1^{-1} \quad (2.30)$$

et les règles de sélections deviennent  $\Delta l = \pm 1$ ,  $\Delta m = +1$  en hélicité gauche et  $\Delta m = -1$  en hélicité droite, et  $\Delta s = 0$ .

Dans le cas d'un solide, ces règles de sélection sont également valables, si ce n'est que le bon nombre quantique est alors  $J$  correspondant au moment cinétique total dans le cas où il existe un couplage spin-orbite, ce qui donne :

$$\begin{aligned} \Delta J &= 0 \quad \text{ou} \quad \pm 1 \quad \text{avec} \quad J_f = J_i = 0 \quad \text{interdit} \\ \Delta L &= 0 \quad \text{ou} \quad \pm 1 \quad \text{avec} \quad L_f = L_i = 0 \quad \text{interdit} \\ \Delta S &= 0 \\ \Delta M &= +1 \quad \text{pour une hélicité gauche et} \quad -1 \quad \text{pour une hélicité droite.} \end{aligned} \quad (2.31)$$

Il faut noter que si la condition  $\Delta l = 0$  n'existe pas pour l'atome libre, elle existe néanmoins dans le cas d'un solide à  $N$  électrons. Ces règles de sélection sont très importantes car elles sont à la base de techniques d'analyse des moments magnétiques comme le dichroïsme magnétique par exemple.



# Chapitre 3

## Absorption d'un rayonnement et surface

L'ABSORPTION DES RAYONNEMENTS est une méthode puissante d'étude de la matière. Parmi toutes les techniques ou méthodes développées deux ont une importance particulière vis-à-vis de l'étude des surfaces. Il s'agit de l'EXAFS de surface (permettant d'étudier la structure cristallographique de surface tout en étant sélective chimiquement) et du dichroïsme magnétique permettant d'être sensible aux propriétés magnétiques de surface. Les deux techniques n'ayant pas le même degré d'aboutissement (la deuxième est plus récente que la première), nous nous concentrerons essentiellement sur l'EXAFS et ne consacrerons qu'une courte section au dichroïsme. De plus, le formalisme étant relativement complexe, nous renverrons un certain nombre de développements en appendice de façon à nous concentrer sur la physique du phénomène et ses applications en terme de physique des surfaces.

### 3.1 L'EXAFS

#### 3.1.1 Principe

L'EXAFS (extended X-ray absorption fine structure) consiste à mesurer l'absorption des rayons X par la matière, en faisant varier l'énergie des photons X incidents. Ainsi, lorsque l'énergie des photons X devient supérieure ou égale à l'énergie nécessaire pour éjecter un électron d'un niveau d'énergie de l'atome, ces photons sont absorbés et par conséquent l'absorption des photons par le matériau augmente. Imaginons ainsi l'expérience suivante : on désire analyser les constituants chimiques d'une plaque d'épaisseur suffisamment fine pour que les photons puissent traverser en partie cette plaque. On envoie un flux connu de photons sur la plaque, et on mesure la quantité de photons ressortant de l'autre côté de la plaque à une énergie donnée. On fait cette analyse en faisant varier l'énergie des photons incidents. Lorsque dans cette

gamme d'énergie on « traverse » un niveau d'énergie du cortège électronique d'une espèce chimique présente dans la plaque, les photons sont absorbés et on observe une diminution de la quantité de photons en sortie de plaque comme le montre la figure 3.1.

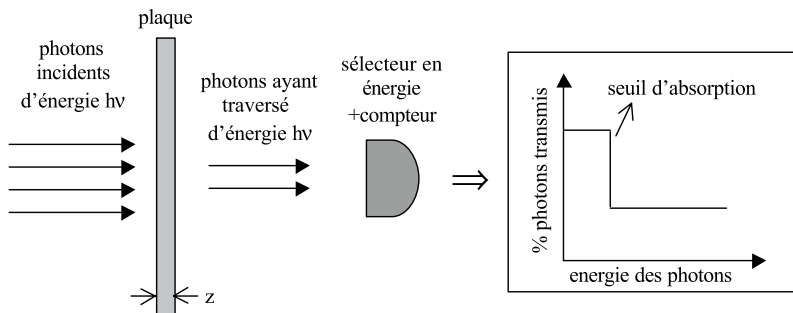


FIG. 3.1 – Schéma de principe montrant une expérience d'absorption de rayons X.

Comme en Auger ou en XPS, l'intensité des photons transmis  $I(h\nu)$  dépend de l'épaisseur  $z$  de la plaque de façon exponentielle, d'où :

$$I(h\nu, z) = I_0(h\nu) \exp -\mu(h\nu)z \quad \text{ou} \quad \mu(h\nu) = \frac{1}{z} \ln \left( \frac{I_0(h\nu)}{I(h\nu)} \right) \quad (3.1)$$

est appelé coefficient d'absorption (de la plaque) pour l'énergie du photon considéré. C'est ce coefficient d'absorption qu'on cherche à mesurer en EXAFS. Nous avons vu que la désexcitation dans un matériau après avoir absorbé le photon incident permet l'émission soit d'un photon X caractéristique de la transition électronique impliquée, soit l'émission d'électrons Auger. Par la suite, ces particules émises peuvent de nouveau interagir avec le matériau et donner ainsi suite à une cascade d'événements. La conséquence de ces processus complexes est qu'au final, des photons X dits de fluorescence sortent du matériau, ainsi que des électrons. Étant donné que pour un processus de désexcitation, le nombre d'événements est directement proportionnel à la quantité d'atomes excités et donc à la quantité de photons incidents, le signal détecté (nombre de photons de fluorescence ou d'électrons éjectés) est ainsi proportionnel à l'absorption des photons X par le matériau. Dans la pratique, cette proportionnalité n'apparaît pas de façon aussi triviale en raison du grand nombre de processus impliqués (un photon de fluorescence peut exciter une transition Auger qui donnera lieu à l'émission d'autres électrons, ou bien un photoélectron émis lors de l'absorption d'un photon X peut être diffusé inélastiquement par les atomes et donc perdre de l'énergie avant de ressortir, par exemple). On peut comprendre l'EXAFS en admettant que cette propriété reste vraie pour la totalité des photons de fluorescence détectés, ou pour la totalité des électrons éjectés du matériau. Dans le cas d'une

plaque de fer par exemple, on observe la courbe d'absorption de la figure 3.2 pour une expérience réalisée à la température de l'azote liquide :

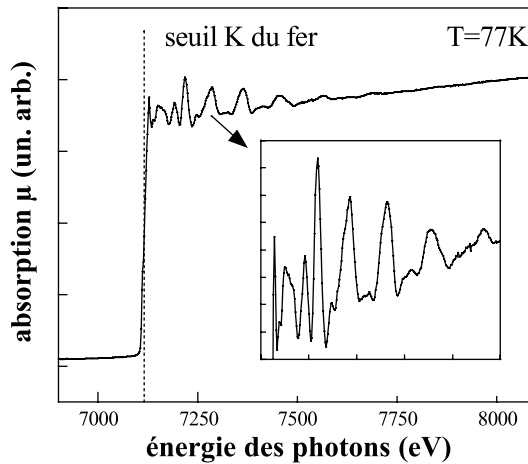


FIG. 3.2 – Exemple du spectre d'absorption obtenu au seuil K du fer à la température de l'azote liquide. Le zoom sur l'après-seuil montre bien les oscillations d'absorption.

On observe donc bien un saut d'absorption à 7112 eV qui correspond au niveau d'énergie 1s (ou seuil K) du fer. Après le seuil, des oscillations du coefficient d'absorption sont observées : on parle d'oscillations EXAFS. Elles sont observées dans le cas de solides ou de liquides, alors qu'elles n'apparaissent pas dans le cas de gaz. On peut comprendre qualitativement ces oscillations de la façon suivante. Avant le seuil, les électrons 1s du fer ne sont pas éjectés de l'atome. Après le seuil, les photons sont absorbés, les électrons 1s sortent de l'atome avec une énergie cinétique  $E_{\text{cin}} = h\nu - E_{l1s}$  comme en XPS (le travail de sortie devra être pris en compte si l'électron sort du matériau) et peuvent se propager dans le matériau. Ces électrons peuvent être assimilés à des ondes, qui vont se propager et être diffusées par les atomes voisins si ceux-ci ne sont pas trop éloignés (liquide, solide). Ces ondes vont pouvoir ainsi interférer, et donner lieu à un renforcement si les ondes sont en phase, ou à des extinctions si les ondes sont en anti-phase. Plaçons-nous dans le cas d'une diffusion simple et examinons la propagation d'un électron éjecté d'un atome qui reçoit le photon X (appelé atome absorbeur). Supposons que cet électron est ensuite diffusé par un atome voisin (appelé atome diffuseur) pour revenir à l'atome absorbeur et combler le trou du niveau 1s de l'atome absorbeur, comme le montre la figure 3.3.

Faisons le parallèle avec une corde vibrante attachée à l'atome absorbeur et fixée en son extrémité à l'atome diffuseur. Si on crée une vibration de la corde à partir de l'atome absorbeur, cette onde va se propager puis se réfléchir.

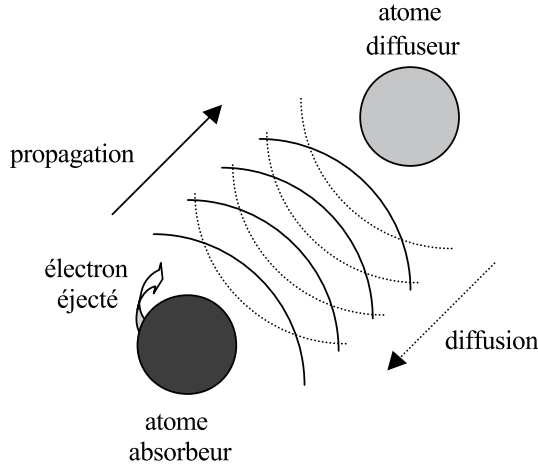


FIG. 3.3 – Schéma de principe montrant les processus d'émission, de propagation, de rétrodiffusion et d'absorption supposés pour modéliser les oscillations EXAFS.

Pour que l'onde totale persiste, il est nécessaire que les ondes sortante et diffusée soient en phase. Cette condition fait intervenir la longueur d'onde de l'onde sortante (la longueur d'onde de l'électron), la distance entre les atomes absorbeur et diffuseur, ainsi que le coefficient de réflexion sur l'atome diffuseur. Au niveau atomique, ce coefficient est un nombre complexe, c'est-à-dire que l'amplitude et la phase de l'onde diffusée sont modifiées par rapport à l'onde sortante et dépendent de la nature de l'atome diffuseur. On remarque donc d'ores et déjà que le processus dépend de la cristallographie du matériau (distances entre premiers voisins, nombre de premiers voisins) mais aussi de la chimie du matériau (nature chimique des premiers voisins). Reste à définir maintenant la longueur d'onde de l'électron émis. Nous savons que l'électron dans le vide possède une quantité de mouvement égale à  $\hbar k$  et nous allons supposer qu'entre les deux atomes il en est de même (nous discuterons ce point par la suite). Sachant que l'énergie cinétique  $E_{\text{cin}}$  de l'électron éjecté est fixée par l'énergie du photon incident  $h\nu$  et l'énergie du niveau excité de l'atome absorbeur, on a :

$$E_{\text{cin}} = h\nu - E_{\text{seuil}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad \text{d'où} \quad \lambda_{e^-} = \frac{h}{\sqrt{2m(h\nu - E_{\text{seuil}})}} \quad (3.2)$$

Ainsi, en faisant varier l'énergie des photons incidents, on fait varier la longueur d'onde de l'électron et donc la condition d'interférence entre l'onde sortante et l'onde diffusée. Les interférences vont donc être alternativement constructives ou destructives selon l'énergie des photons, ce qui conduit aux oscillations EXAFS.

Cette explication imagée permet de comprendre pourquoi ces oscillations ne sont pas observées dans le cas d'un gaz et met en évidence le caractère local de la détermination de l'environnement chimique : en effet, le libre parcours moyen des électrons étant limité dans la matière, l'EXAFS ne donnera que des renseignements sur les atomes proches de l'atome absorbeur. Ceci peut apparaître comme un facteur limitatif de la technique par rapport à la diffraction de rayons X qui elle est sensible à l'ordre à grande distance dans le cas de monocristaux par exemple, mais il n'en est rien si on pense à des liquides ou des solides amorphes pour lesquels un ordre à courte distance existe et est quantifiable grâce à l'EXAFS. En résumé, l'EXAFS présente de nombreux avantages :

- (i) La sélectivité chimique : on « choisit » l'atome absorbeur en choisissant un seuil d'absorption.
- (ii) L'environnement chimique : les oscillations dépendent de la nature chimique des voisins par l'intermédiaire de la diffusion de l'électron éjecté de l'atome absorbeur.
- (iii) L'ordre local : les oscillations dépendent de la distance des atomes proches de l'atome absorbeur, ainsi que de leur nombre. L'ordre à longue distance n'est pas nécessaire.

Pour que l'EXAFS ait un intérêt pour l'étude des surfaces, il faut trouver le moyen de détecter des particules provenant essentiellement de la surface. Revenons sur l'expérience initiale. Il est évident que si on examine les photons incidents qui ont traversé la plaque, le signal provenant de la surface est totalement noyé dans le signal venant du volume. En revanche, si on détecte les électrons qui sont éjectés hors de la plaque, on est alors beaucoup plus sensible à la surface. En tout état de cause, le libre parcours moyen des électrons est au minimum de quelques plans atomiques, donc on n'obtiendra pas de signal provenant purement de la surface pour un matériau unique. Par contre, l'EXAFS peut devenir réellement une technique de surface grâce à la sélectivité chimique : il est en effet tout à fait envisageable d'analyser une espèce chimique présente uniquement à la surface d'un matériau de nature différente (couche mince sur un support par exemple). Cependant, la sensibilité n'est pas aussi grande qu'en Auger ou en XPS, puisqu'il faut un seuil d'absorption relativement bien marqué et une plage en énergie suffisamment importante pour pouvoir obtenir des données quantitatives. Mais on a ici à la fois des renseignements chimiques et cristallographiques. On parle alors de SEXAFS, pour Surface EXAFS.

Dans le cas de couches minces déposées sur un substrat, de nombreux types de détection sont envisageables : détection de la fluorescence provenant de la couche mince, détection totale des électrons émis, détection partielle des électrons émis (Auger ou domaine d'énergie limité), mode de détection sous vide ou en électrons de conversion, etc. De plus, il est important de noter que les électrons éjectés proviennent de processus très variés, et essentiellement de quatre types : les photoélectrons non diffusés (ceux de l'XPS), les électrons

Auger non diffusés, ainsi que ces deux types d'électrons ayant de plus été diffusés par la matière avant de sortir. Notons que lors de la diffusion dans la matière, ces électrons peuvent subir des chocs élastiques ou inélastiques, voire peuvent créer de nouvelles transitions menant à la création d'électrons secondaires. Cette diffusion conduit à un spectre étalé en énergie dit spectre d'électrons secondaires. Pour une énergie de photon donnée, on obtient donc des électrons sur un spectre d'énergie étendu (de même pour la détection de fluorescence). On peut alors soit compter tous les électrons quel que soit leur énergie, ou bien sélectionner une gamme d'énergie (par exemple autour d'une transition Auger connue). Entrer dans les détails de ces techniques n'est, à notre avis, pas indispensable pour la compréhension de l'EXAFS, mais est fortement conseillé pour des futur(e)s utilisateurs(trices) pour bien comprendre la mesure en elle-même.

### 3.1.2 Formalisme de l'EXAFS en diffusion simple

L'établissement d'une expression analytique donnant l'intensité du signal d'EXAFS n'est pas chose aisée (la communauté scientifique travaillant dans ce domaine ayant mis une trentaine d'années à aboutir à une formulation satisfaisante [9]). Nous allons procéder en quatre étapes. Dans un premier temps, nous allons relier le coefficient d'absorption à la probabilité de transition de l'électron dans l'atome absorbeur au photoélectron se propageant dans le matériau. Dans un second temps, nous allons définir clairement les hypothèses de calcul des fonctions d'onde de l'électron découlant de la compréhension physique du phénomène expliquée précédemment. Dans un troisième temps, nous montrerons que le terme de phase de l'absorption est alors facilement calculable par la méthode des phases. Enfin, nous proposerons un calcul rigoureux permettant d'obtenir l'amplitude de l'absorption, et par suite la formule complète de l'EXAFS.

#### 3.1.2.1 Absorption et probabilité de transition

On a l'habitude d'utiliser en EXAFS le coefficient d'absorption relatif, défini comme l'absorption du cristal (ou du liquide)  $\mu$  comparée à l'absorption de l'atome seul sans voisin  $\mu_0$  :

$$\chi(h\nu) = \frac{\mu(h\nu) - \mu_0(h\nu)}{\mu_0(h\nu)} \quad (3.3)$$

Ceci permet de s'affranchir de la forme du seuil d'absorption de l'atome absorbeur sans voisin (dans un gaz) et donc de ne sélectionner que les oscillations. Il s'agit donc de calculer  $\mu$  (en  $m^{-1}$ ), ce qui revient à déterminer la section efficace d'absorption  $\sigma$  (en  $m^2/\text{atome}$ ), car :

$$\mu = \rho\sigma \frac{N_{\text{av}}}{M_{\text{mol}}} \quad (3.4)$$



où  $\rho$  est la densité massique du matériau (en  $\text{kg/m}^3$ ),  $N_{\text{av}}$  le nombre d'Avogadro et  $M_{\text{mol}}$  la masse molaire. La section efficace d'absorption est la grandeur qui rend compte des transitions électroniques induites par le rayonnement incident. Nous avons vu que la section efficace d'absorption s'écrit alors :

$$\sigma = 4\pi^2 \alpha \hbar \omega \sum_f \rho(E_f) \left| \langle f | \vec{d} \cdot \vec{\varepsilon} | i \rangle \right|^2 \quad (3.5)$$

L'établissement de l'équation de l'EXAFS valable en diffusion simple et dans le cas d'une symétrie sphérique est basée sur l'hypothèse de Stern, qui considère que le phénomène d'absorption est essentiellement dû à l'émission d'un photoélectron qui diffuse sur l'atome voisin et revient vers l'atome absorbeur pour revenir à l'état initial. L'état final est alors caractérisé par la superposition de l'onde émise et de cette même onde diffusée par l'atome voisin que l'on peut écrire sous la forme :

$$|f\rangle = |\text{onde sortante}\rangle + |\text{onde diffusée}\rangle = |f_0\rangle + |\delta f\rangle$$

On remarque ainsi immédiatement que :

$$\langle f | H_{\text{int}} | i \rangle = \langle f_0(\vec{r}) | H_{\text{int}} | i \rangle + \langle \delta f | H_{\text{int}} | i \rangle$$

Remarquons que le premier terme représente l'absorption sans retour d'une onde diffusée. C'est donc par définition le terme d'absorption de l'atome seul, sans voisin, donc proportionnel à  $\mu_0$ . On peut ainsi écrire, en ne considérant qu'un seul état final et un seul état initial :

$$\chi(h\nu) = \frac{\mu - \mu_0}{\mu_0} = \frac{|\langle f_0 | H_{\text{int}} | i \rangle + \langle \delta f | H_{\text{int}} | i \rangle|^2 - |\langle f_0 | H_{\text{int}} | i \rangle|^2}{|\langle f_0 | H_{\text{int}} | i \rangle|^2}$$

En se rappelant que les termes  $\langle f | H | i \rangle$  peuvent être complexes, un simple calcul de nombres complexes permet de montrer qu'au premier ordre :

$$\chi(h\nu) = 2\text{Re} \left( \frac{\langle \delta f | H_{\text{int}} | i \rangle}{\langle f_0 | H_{\text{int}} | i \rangle} \right) \quad (3.6)$$

Tout le problème réside maintenant dans la détermination des fonctions d'onde des états finals possibles sans voisins  $f_0$  et avec voisins  $f_0 + \delta f$ .

### 3.1.2.2 Hypothèses découlant du modèle d'interférence

Il faut résoudre l'équation de Schrödinger relative au problème. Cette résolution est difficile en l'état et nécessite quelques hypothèses. Pour cela, examinons le processus d'interaction : dans un premier temps, il y a absorption d'un photon, puis création d'un photoélectron, et enfin interaction de cet électron

avec l'environnement. Le processus est modélisable relativement simplement moyennant les hypothèses suivantes :

(i) On suppose que les autres électrons ne participent pas au processus, leur fonction d'onde dans l'état initial et final restant la même.

(ii) On se place dans le cadre de l'approximation Muffin-Tin où on considère que le potentiel créé par l'atome diffuseur ou absorbeur est de symétrie sphérique, centré sur les atomes constituant le matériau. Ce formalisme n'est donc *a priori* valable que pour des seuils K. De plus, la portée du potentiel central est limitée, c'est-à-dire qu'il devient nul (ou constant, mais c'est équivalent à un potentiel nul puisque l'énergie est définie à une constante près) au-delà d'une distance que l'on note  $b$ . Ainsi, pour  $r > b$ , l'électron est libre.

(iii) D'après les règles de sélection pour un hamiltonien dipolaire, on doit avoir entre l'état initial et final  $\Delta l = 1$  et  $\Delta m = 0$ . Dans le cas de seuil K, les nombres quantiques  $l$  et  $m$  sont  $l = 0$  et  $m = 0$ . Donc l'état final de l'électron a pour nombre quantique  $l = 1$  et  $m = 0$ .

(iv) On s'intéresse aux électrons à grande valeur de  $k$ , ce qui veut dire que le formalisme ci-après ne convient qu'à partir d'environ 100 eV au-dessus du seuil.

(v) On fait l'hypothèse du petit atome, c'est-à-dire que la portée du potentiel (la distance à laquelle le potentiel devient nul ou constant dans l'approximation Muffin-Tin) est faible par rapport à  $R_i$ , la distance entre proches voisins. Dans ce cas, l'onde sortante est assimilable à une onde plane lorsqu'elle arrive sur le diffuseur.

(vi) On considère que l'atome absorbeur n'a pas relaxé pendant le processus, c'est-à-dire que l'électron éjecté et rétrodiffusé retrouve l'atome central comme à son départ.

### 3.1.2.3 Détermination de l'expression de l'EXAFS

Il est aisé de déterminer la phase de l'absorption relative en utilisant la méthode des phases à la signification physique particulièrement claire : lorsqu'une onde traverse un potentiel, ce dernier provoque un déphasage  $\delta_1$  de l'onde incidente (voir appendice C). Il est ainsi possible de déterminer le déphasage subi par l'électron quittant l'atome et revenant sur celui-ci pendant le processus EXAFS. Le photoélectron doit tout d'abord « sortir » du potentiel de l'atome absorbeur. La fonction d'onde subira donc un déphasage  $\delta_1$  pour arriver dans la zone où le potentiel est constant. Ensuite, un nouveau déphasage  $kR_i$  dû à la distance entre l'atome absorbeur et l'atome diffuseur doit être introduit. Un troisième déphasage  $\phi(\pi)$  intervient lorsque l'électron est rétrodiffusé vers l'atome absorbeur (donc avec un angle  $\pi$ ). De retour vers l'atome absorbeur, on a de nouveau un déphasage de  $kR_i$ . Enfin, le passage du potentiel nul au potentiel de l'atome absorbeur provoque un déphasage  $\delta_1$ . Le déphasage total est donc :

$$\varphi_i(k) = 2kR_i + 2\delta_1 + \phi(\pi) \quad (3.7)$$

Étant donné le nombre et les différents types de voisins, l'absorption relative sera donc une somme de sinusoides de phase  $\varphi_i(k)$ <sup>1</sup>.

La détermination de l'amplitude de l'onde rétrodiffusée sur l'atome central est mathématiquement complexe. Nous donnons en appendice C une méthode simplifiée qui permet d'établir l'absorption relative pour un voisin situé en  $r = R$ . On trouve :

$$\chi(k) = -3 (\cos^2 \theta) \frac{|F(\pi)|}{kR^2} \sin [2kR + 2\delta_1 + \phi(\pi)] \quad \text{où} \quad \phi(\pi) = \arg F(\pi) \quad (3.8)$$

Notons qu'il est nécessaire de tenir compte de l'effet de la température en introduisant un terme de Debye-Waller en  $\exp -2k^2\sigma^2$ , ainsi qu'un terme d'atténuation des ondes électroniques *via* le libre parcours moyen  $\lambda$  des électrons dans la matière en  $\exp -r/\lambda(k)$ . Il est également nécessaire d'introduire un facteur nommé  $S_0^2$  (de l'ordre de 0,7–0,8) qui tient compte de la relaxation de l'atome absorbeur (correction phénoménologique à la condition (vi) non exacte). Finalement, en comptant tous les atomes voisins, on obtient la formule dite de l'EXAFS :

$$\chi(k) = - \sum_i S_0^2 \frac{N_i}{kR_i^2} A_i(k) e^{-2R_i/\lambda(k)} e^{-2k^2\sigma_i^2} \sin (2kR_i + 2\delta_1^i + \phi_i(\pi))$$

avec

$$N_i = 3 \sum_{j=1}^N \cos^2 \theta_j^i \quad (3.9)$$

où  $i$  représente les différents types de voisins (1<sup>er</sup>, 2<sup>e</sup>, ...), et  $j$  le nombre de ces voisins. Une remarque importante : il est communément admis de travailler non pas sur  $\chi(k)$  mais sur  $k\chi(k)$  ou  $k^2\chi(k)$ , car l'amplitude des sinusoides sur  $\chi(k)$  est atténuée à grand  $k$  en raison du terme de Debye-Waller. C'est également en raison de ce terme qu'il est préférable de travailler à basse température. La plupart du temps, les expériences sont réalisées à la température de l'azote liquide, mais elles peuvent être réalisées également à la température de l'hélium si nécessaire.

### 3.1.3 Traitement des données

La méthode de dépouillement des seuils d'absorption obtenus expérimentalement est la suivante : on détermine tout d'abord l'énergie du seuil  $E_0$  à partir du spectre expérimental. Ensuite, on enlève l'absorption correspondant à l'atome libre (seuil sans oscillation) en modélisant l'après-seuil par une fonction polynomiale. On normalise ensuite le signal obtenu en divisant par l'absorption de l'atome libre. On passe de  $E$  à  $k$  par la formule (3.2), et on obtient ainsi ce qu'on appelle communément les oscillations EXAFS. Un exemple est donné sur la figure 3.4.

<sup>1</sup>À ce stade, on remarque déjà qu'une transformée de Fourier de l'absorption relative doit nous permettre d'identifier les voisins présents par des pics en fréquence.

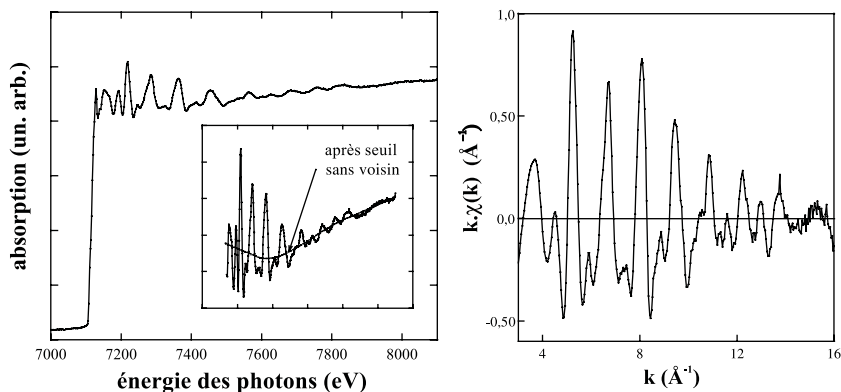


FIG. 3.4 – Exemple de soustraction d'un fond continu correspondant au seuil sans voisin et obtention des oscillations en fonction du vecteur d'onde de l'électron émis.

À partir de ces oscillations EXAFS, on peut obtenir des renseignements sur les distances entre voisins en faisant une première transformée de Fourier (TF) de  $k\chi(k)$ . En effet, la formule de l'EXAFS montre que  $k\chi(k)$  est une somme de sinusôides de pulsation  $R_i$ , dont les amplitudes dépendent de  $\sigma_i$ ,  $R_i$ ,  $N_i$  et  $A(k)$ . Cette TF est effectuée sur une zone en  $k$  limitée, sachant de plus qu'on ne peut sélectionner les données en dessous de  $k = 3 \text{ \AA}^{-1}$ , l'approximation de la diffusion simple ( $k$  grand) n'étant alors plus justifiée. Il est donc important d'avoir une zone en  $k$  étendue, donc de mesurer le spectre d'absorption le plus loin possible. Une gamme raisonnable va de 3 à 14  $\text{\AA}^{-1}$ , ce qui correspond à  $E - E_0 = 750 \text{ eV}$ . La fonction  $F(R)$  obtenue présente ainsi une série de pics correspondant aux 1<sup>er</sup>, 2<sup>e</sup>, 3<sup>e</sup>, etc. voisins. Néanmoins, on n'a pas accès directement à ces distances à cause du déphasage  $\varphi(k)$ . On peut identifier les différents pics de la transformée de Fourier en fonction des distances entre voisins afin de bien montrer la pertinence de la méthode. Nous montrons ainsi sur la figure 3.5 deux cas particuliers concernant la structure cc (la fonction  $F(R)$  provient de l'exemple du fer cc donné sur la figure précédente), et la structure cfc ( $F(R)$  est obtenue ici sur une couche mince monocristalline de Mn cfc épitaxiée sur Ir(100)).

Pour obtenir maintenant la distance absolue entre premiers voisins, il suffit de sélectionner un pic de  $F(R)$  et d'en faire la transformée de Fourier inverse : on obtiendra alors une parfaite sinusoïde de période l'inverse de la distance entre voisins. Cette méthode est donc directe pour la structure cfc puisque le premier pic ne contient que les premiers voisins. La TF inverse de  $F(R)$  filtrée est alors une simple sinusoïde. Par contre, la structure cc est plus problématique, car les pics de premiers et seconds voisins ne sont pas résolus : la TF inverse de  $F(R)$  filtrée sera alors une combinaison linéaire de deux sinusoïdes.

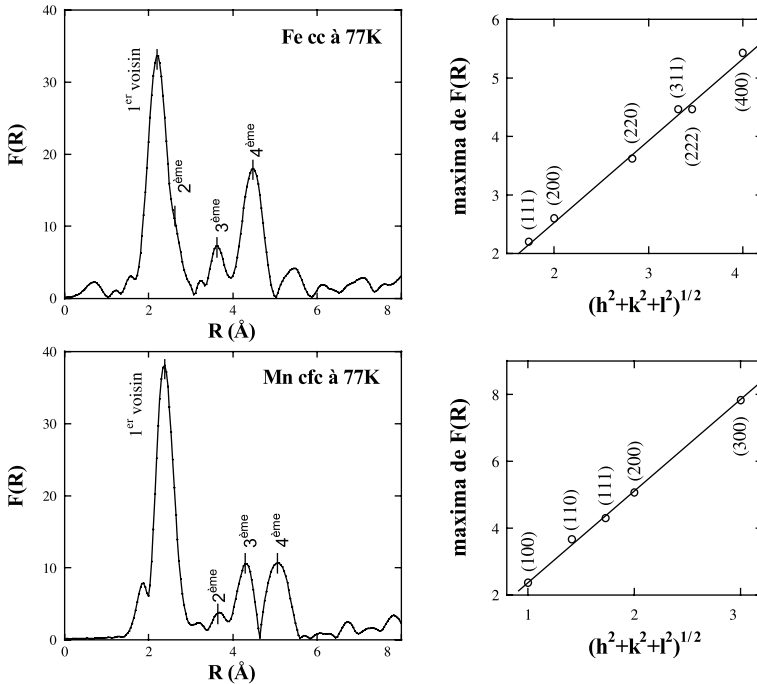


FIG. 3.5 – Transformée de Fourier des oscillations EXAFS et identification des pics de 1<sup>er</sup>, 2<sup>e</sup>, 3<sup>e</sup>, etc. voisins pour la structure cc de Fe et pour la structure cfc de Mn. R est égal à la distance entre voisins à un terme près comme illustré sur les graphes de droite (voir texte).

Finalement, si on connaît  $A(k)$  et  $\varphi(k)$ <sup>2</sup>, on peut déterminer  $\sigma_i$ ,  $R_i$ , et  $N_i$  en simulant ces sinusoïdes comme le montre la figure 3.6 pour les deux cas considérés sur la figure 3.5.

### 3.1.4 EXAFS en diffusion multiple

Pour calculer la section efficace d'absorption dans le cas de la diffusion simple, nous avons utilisé l'hypothèse de Stern, où seuls les mécanismes à un seul atome absorbeur et un seul atome diffuseur sont pris en compte. Il s'agit maintenant de prendre en compte tous les mécanismes de diffusion donnant une contribution significative afin de simuler les oscillations EXAFS dans leur ensemble. Il est donc nécessaire de considérer tous les états finals possibles dans l'expression de la section efficace. Les fonctions d'onde des états finals possibles doivent être déterminées en résolvant l'équation de Schrödinger.

<sup>2</sup> $A(k)$  et  $\varphi(k)$  peuvent être obtenus à partir d'un échantillon de référence connu, ou bien calculés. En général, il est préférable de travailler avec des amplitudes et phases mesurées, les calculs ne donnant que des résultats approchés en particulier à bas  $k$ .

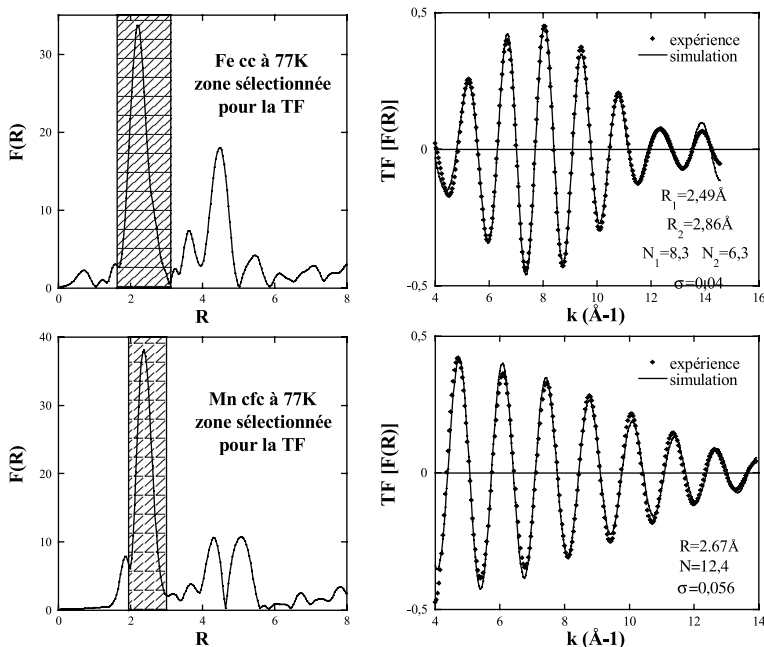


FIG. 3.6 – Filtrage du pic de premier voisin, transformée de Fourier inverse de ce pic et simulation à partir de la formule de l'EXAFS pour obtenir la distance et le nombre de premiers voisins dans le cas de Fe cc et Mn cfc.

Il n'y a pas de solution générale simple au problème. On peut néanmoins résoudre cette équation en simplifiant la situation. On suppose tout d'abord que l'on peut se ramener à une analyse à un seul électron. Le couplage spin-orbite est négligé, et on considère comme identiques les sections efficaces de spins minoritaires et majoritaires (dans le cas contraire, on parle d'EXAFS magnétique). Enfin, il est nécessaire de définir le potentiel du système. Pour cela, on utilise l'approximation dite de Muffin-Tin schématisée sur la figure 3.7. On considère un potentiel sphérique autour des atomes (zone I), alors que ce potentiel est considéré comme constant entre chacune des sphères caractérisant les atomes (zone II). Enfin, le calcul est effectué sur un nombre donné d'atomes, le potentiel étant considéré comme sphérique et s'annulant à l'infini au-delà de la zone occupée par les atomes (zone III).

Une première méthode consiste à résoudre de manière analytique l'équation de Schrödinger dans ce cadre. Une autre méthode, peut-être plus difficile conceptuellement mais beaucoup plus élégante, consiste à utiliser le formalisme des fonctions de Green pour résoudre l'équation de Schrödinger. Il ne s'agit pas pour nous de développer cette méthode ici, méthode d'ailleurs utilisée dans d'autres domaines comme la photodiffraction, ou les calculs de

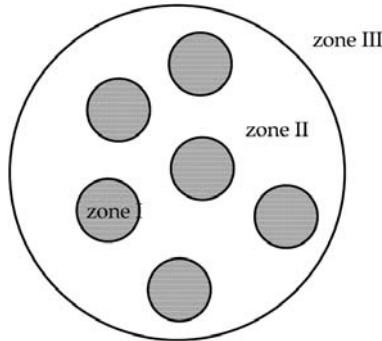


FIG. 3.7 – Schéma montrant les potentiels choisis selon les trois zones définies dans le texte.

propriétés électroniques des solides. On peut donc trouver ce formalisme dans différents ouvrages. Nous allons donner le résultat final qui a un sens physique très clair. On montre que l'absorption est proportionnelle au produit matriciel  $(I-TG)^{-1}T$  où  $T$  décrit la diffusion par les sphères des zones  $I$  et  $G$  la fonction de Green du problème sans potentiel décrit la propagation de l'onde d'une sphère  $i$  vers une sphère  $j$ . Un développement en série illustre alors bien la signification physique du processus :

$$(I - TG)^{-1} T = \sum_{n=0}^{\infty} (TG)^n T = T + TGT + TGTGT + \dots \quad (3.10)$$

Le premier terme représente la diffusion sans interaction avec les voisins, le second terme la diffusion simple avec les premiers voisins, le troisième terme la diffusion avec deux voisins, etc. Cette méthode est utilisée pour calculer l'absorption et donc les oscillations EXAFS globales, en limitant le calcul à un ordre  $n$  approprié au problème considéré. En effet, la plupart du temps, les mécanismes de diffusion impliquant jusqu'à trois voisins sont suffisants pour décrire raisonnablement les oscillations EXAFS, le calcul devenant possible dans un temps court. Des logiciels existent et sont disponibles pour la communauté. Nous nous proposons de tester ce type de calcul dans le cas de la structure cc. Comme le montre la figure 3.8, l'accord entre l'expérience et la simulation est tout à fait remarquable compte tenu des hypothèses et de la complexité de la méthode.

Ajoutons enfin qu'il est possible d'obtenir plus de renseignements en travaillant avec la polarisation de la lumière. En effet, ce paramètre supplémentaire est d'autant plus intéressant qu'il permet tout de suite de voir, en cours d'expérience, si la structure étudiée est isotrope ou bien déformée comme c'est souvent le cas lors de la croissance de films minces contraints.

En général, la simulation est effectuée pour un matériau supposé massif car les expériences sont réalisées sur des couches épaisses (quelques dizaines de

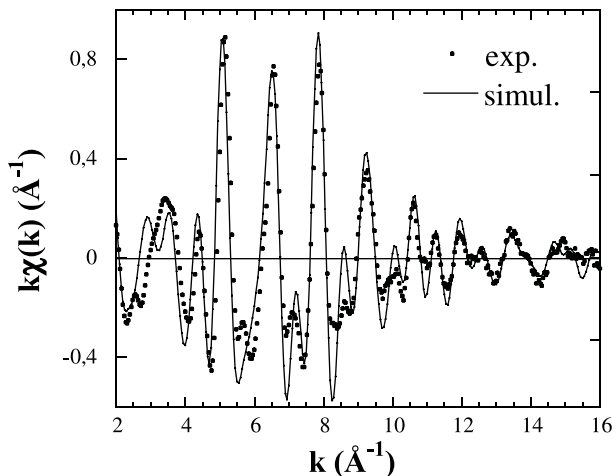


FIG. 3.8 – Comparaison des oscillations EXAFS expérimentale de Fe avec le calcul en diffusion multiple.

nanomètres). Dans le cas de couches très minces, qui nous intéressent en premier lieu dans ce livre, il devient alors indispensable de construire le système correspondant car il manque des voisins par rapport à la situation du matériau massif. Nous allons prendre l'exemple d'un matériau A déposé sur un support B. Ainsi, si dans le cas de la monocouche il n'y a qu'un seul type d'atome de A diffuseur, il en existe deux types pour deux monocouches (un à l'interface A/B et un à la surface avec des premiers voisins A), et trois types pour trois monocouches (un site supplémentaire entre l'interface et la surface). Le calcul doit alors être effectué pour chaque type d'atome absorbeur et le résultat final est obtenu en additionnant les oscillations EXAFS correspondantes et en normalisant selon le poids de chaque type d'atomes absorbeurs. Par exemple, si les trois plans atomiques sont de même densité, dans le cas de trois plans atomiques, la contribution des atomes absorbeurs de l'interface compte pour un tiers, pour la surface et le plan intermédiaire également. Il faut également prendre en compte dans ce cas, des distances entre plans qui peuvent varier entre l'interface, la surface et le plan intermédiaire. Le nombre de paramètres ajustables peut alors être important, rendant la détermination d'une solution unique difficile. Dans la pratique, cette difficulté peut être surmontée en raison de plusieurs points :

(i) Choisir plusieurs orientations de la polarisation (voir paragraphe suivant) par rapport aux directions cristallographiques du dépôt. En général, des spectres avec polarisation dans et hors du plan de la couche sont enregistrés. On peut ainsi dans certains cas déterminer de façon indépendante les paramètres dans et hors du plan comme nous le verrons par la suite.



(ii) Enregistrer les spectres sur une gamme d'énergie après-seuil la plus grande possible. Ainsi, la détermination des distances entre premiers et éventuellement deuxièmes voisins par la méthode de dépouillement en diffusion simple est plus aisée, car l'étendue en  $k$  des oscillations EXAFS est plus grande.

(iii) Travailler à basse température et optimiser le rapport signal sur bruit. Ce point peut nécessiter des efforts importants dans le cas d'un dépôt d'une fraction de monocouche.

En conclusion, cette technique est très riche parce qu'elle est sélective en élément. Le traitement en diffusion simple permet d'avoir des renseignements sur le nombre de premiers voisins et la distance entre eux. Ces renseignements sont importants car ils autorisent à éliminer certaines structures envisageables. D'autre part, la diffusion multiple permet de tester d'autres structures possibles. S'il y a coïncidence des oscillations EXAFS expérimentales et calculées, on peut être quasiment assuré de la résolution de la structure (en tout cas dans le cadre d'études où on examine le plus souvent des éléments purs, ou des alliages à deux composants). Cependant, il faut bien garder à l'esprit que la diffusion multiple appliquée à l'EXAFS ne donne pas directement la structure : on ne fait que tester des hypothèses de structure.

### 3.1.5 La polarisation : un atout supplémentaire

La formulation théorique de l'équation de l'EXAFS met en évidence le fait que ce n'est pas uniquement le nombre de voisins qui entre en jeu mais également le cosinus directeur de l'angle entre la polarisation de la lumière et l'axe défini par l'atome absorbeur et le voisin considéré. C'est un autre grand avantage de l'EXAFS. Ainsi, si une structure est isotrope (cubique par exemple), on peut vérifier par le calcul que quelle que soit l'orientation de la polarisation par rapport aux axes cristallographiques, la somme des poids des voisins affectés des  $\cos^2\theta$  sera toujours la même (exercice I). Il n'en est évidemment pas de même pour une structure non cubique (exercice II). Ce point est d'autant plus intéressant que des dépôts de quelques plans atomiques sont très souvent contraints et par suite déformés par rapport à leur structure relaxée (comme nous le verrons dans la partie 6). D'autre part, les distances entre plans atomiques à l'interface et entre les plans supérieurs sont souvent différentes.

Illustrons le rôle de la polarisation par quelques exemples concernant l'influence de la polarisation dans le cas de structures usuelles non déformées et une mesure de déformation liée à une contrainte de croissance directement visible en EXAFS.

1) Concernant le premier exemple, examinons le cas d'un réseau hexagonal de surface, avec un empilement ABAB conduisant à la structure hcp. Orientons tout d'abord l'échantillon de telle manière que la polarisation soit dans le plan de l'hexagone, alignée selon une des diagonales. (On peut vérifier

que ce calcul donne les mêmes résultats pour une orientation quelconque de la polarisation dans le plan de l'hexagone.) La figure 3.9 montre le poids de  $\cos^2\theta$  des premiers voisins dans et hors du plan pour cette structure :

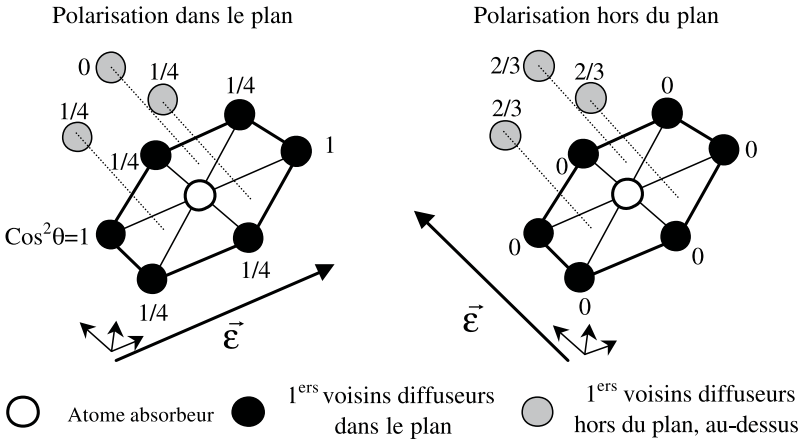


FIG. 3.9 – Schéma montrant le poids des voisins dans la formule de l'EXAFS en fonction de l'orientation de la polarisation linéaire dans le cas d'une structure hexagonale (voir exercices I et II).

La somme des  $3 \cos^2\theta$  pour les différents voisins donne ainsi pour la polarisation dans le plan, un poids de 9 pour les atomes dans le plan et de 3 pour les atomes hors du plan. Le total fait naturellement 12, le nombre de premiers voisins dans une structure hcp. Pour la polarisation hors du plan, le poids est nul pour les atomes dans le plan, alors qu'il est égal à 12 pour les atomes hors du plan. On remarque donc qu'une mesure EXAFS avec la polarisation hors du plan permet de ne « voir » que les atomes hors du plan de la couche pour une structure hcp, et de fortement renforcer le poids des atomes dans le plan pour une polarisation dans le plan. Mais attention, cette règle n'est pas générale et dépend de la structure : le lecteur pourra vérifier que si le bilan est strictement identique pour une structure cfc, il est par contre complètement différent pour une structure cc (voir exercices I et II).

2) Dans les exemples précédents, si la distance entre voisins est la même dans toutes les directions (matériau isotrope), on ne tirera aucun avantage de cette polarisation. Intéressons-nous maintenant aux cas de structures isotropes déformées. Dans ce cas, le paramètre dans le plan de la couche est différent de celui perpendiculaire à la couche. Plus exactement, la distance entre premiers voisins dans le plan est différente de celle entre premiers voisins hors du plan. Ces écarts sont souvent faibles (quelques pourcents) mais l'EXAFS y est sensible : les oscillations correspondantes n'auront pas la même fréquence. Une telle déformation se voit en général immédiatement en comparant deux spectres EXAFS enregistrés avec des orientations de la polarisation

différentes. Si la déformation est importante, les oscillations EXAFS sont totalement différentes. On l'observe très nettement sur la figure 3.10 qui représente des spectres EXAFS enregistrés sur une couche de quatre plans atomiques de Mn déposés sur un film épais de Fe(001). Dans ce cas, Mn adopte une structure tétragonale centrée avec un rapport  $c/a = 1,05$  qui résulte de la déformation de la phase cc.

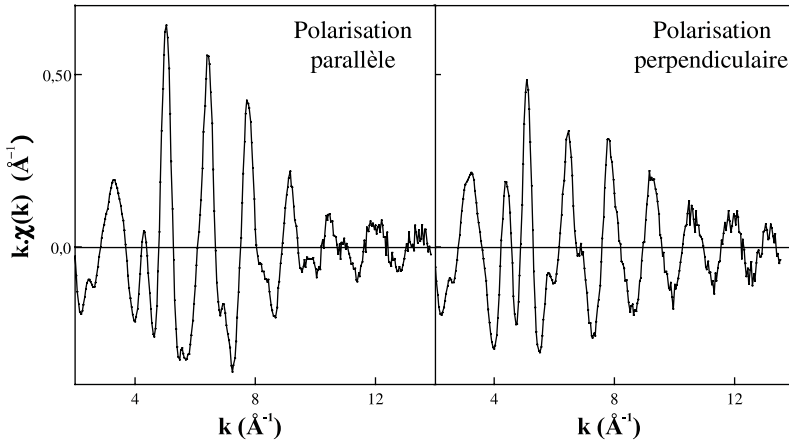


FIG. 3.10 – Anisotropie observée sur les oscillations EXAFS mesurées au seuil K de Mn avec la polarisation dans le plan (à gauche) et hors du plan (à droite) dans le cas d'un superréseau Mn/Fe (001) indiquant une structure tétragonalisée.

Il est alors aisé de voir que, outre le fait que la position des pics en  $k$  a changé, la forme générale des oscillations n'est clairement pas la même dans les deux cas. Ainsi, retenons que des déformations même relativement modérées conduisent à des effets importants en EXAFS. Terminons sur un cas proche de celui-ci mais où la déformation est maintenant petite. C'est le cas d'un film mince de Mn déposé sur un film épais de V. Dans ce cas, Mn est pratiquement dans sa structure cc isotrope, mais l'EXAFS montre qu'il existe encore une déformation faible comme l'indique la figure 3.11.

Ici, la forme des oscillations n'a pas beaucoup changé. Par contre, on voit nettement que la période n'est pas tout à fait la même pour les deux mesures. Une telle mesure correspond à un paramètre dans le plan de 0,295 nm et de 0,289 nm hors du plan (c'est-à-dire  $a$  et  $c$  pour une structure tétragonale centrée), correspondant à un rapport  $c/a = 1,02$ . De la même manière, si une structure hexagonale compacte (hc) est isotrope et ne donne pas d'anisotropie des oscillations, la plupart des éléments purs qui adoptent la structure hexagonale ne sont pas compacts (exercice II). Cela veut dire que les distances entre premiers voisins sont légèrement différentes dans le réseau hexagonal et perpendiculairement à celui-ci. De telles différences sont donc parfaitement visibles en EXAFS.

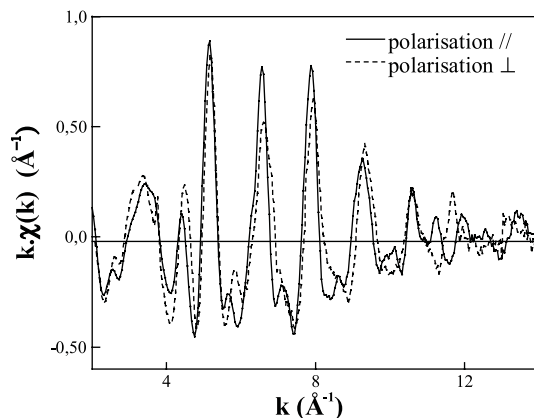


FIG. 3.11 – Exemple d’anisotropie faible mais réelle sur les oscillations EXAFS mesurées au seuil K de Mn avec la polarisation parallèle ou perpendiculaire aux couches pour un superréseau Mn/V(001).

## 3.2 Le dichroïsme magnétique circulaire

### 3.2.1 Principe et description

Le dichroïsme magnétique circulaire de rayons X (XMCD en anglais) est une technique nécessitant également une source X accordable en longueur d’onde, à savoir une source synchrotron. En outre, il est également nécessaire de disposer d’une polarisation circulaire du rayonnement. Nous avons vu que selon l’orientation du champ électrique (selon la polarisation de la lumière), toutes les transitions électroniques ne sont pas permises. Ainsi, en utilisant un rayonnement circulairement polarisé, on peut obtenir des renseignements sur l’état magnétique du système : c’est le principe du dichroïsme magnétique circulaire [5, 7, 11, 12].

Nous avons vu que l’interaction du rayonnement électromagnétique avec la matière conduit à l’apparition de transitions électroniques après absorption d’un photon (et possibilité d’émission mais cela ne nous concerne pas ici). Nous avons également vu que, selon l’état de polarisation circulaire de la lumière, les règles de sélection imposent certaines transitions et pas d’autres, en particulier :

$$\Delta J = 0 \quad \text{ou} \quad \pm 1 \quad \text{avec} \quad J_f = J_i = 0 \quad \text{interdit}$$

$$\Delta L = 0 \quad \text{ou} \quad \pm 1 \quad \text{avec} \quad L_f = L_i = 0 \quad \text{interdit}$$

$$\Delta S = 0$$

$$\Delta M = +1 \quad \text{pour une hélicité gauche et} \quad -1 \quad \text{pour une hélicité droite} \quad (3.11)$$

en notant que la condition  $\Delta l = 0$  existe dans le cas d’un solide à  $N$  électrons. Tout l’intérêt du dichroïsme magnétique circulaire réside dans les deux

dernières règles de sélection. En effet, considérons les transitions L des métaux de transition 3d, où les électrons 2p transitent vers les niveaux 3d vides ( $\Delta L = 2 - 1 = 1$  permis). L'information magnétique réside dans ces niveaux 3d dont la densité d'états vides est différente selon les spins majoritaires et minoritaires. Il en résulte que les poids respectifs des transitions autorisées en polarisation circulaire gauche et droite seront différents. La différence des mesures d'absorption au seuil L avec les deux polarisations est communément appelé signal dichroïque. Pour cela, on mesure généralement le courant électrique induit dans l'échantillon pendant le processus d'absorption (les photons d'énergie proche d'un seuil permettent d'éjecter des électrons hors du matériau, et il en résulte un courant venant de la masse pour satisfaire la neutralité de la charge). On procède donc à deux mesures d'absorption, l'une pour la polarisation gauche, l'autre pour la droite, la différence des deux spectres d'absorption donnant le signal dichroïque. La figure 3.12 montre le résultat d'une telle mesure effectuée à température ambiante et à la saturation magnétique sur un monocristal de fer (qui est ferromagnétique) orienté selon la direction (001). On remarque que l'effet dichroïque n'est pas une perturbation sur les spectres d'absorption, mais bel et bien un effet du même ordre de grandeur que les seuils d'absorption eux-mêmes.

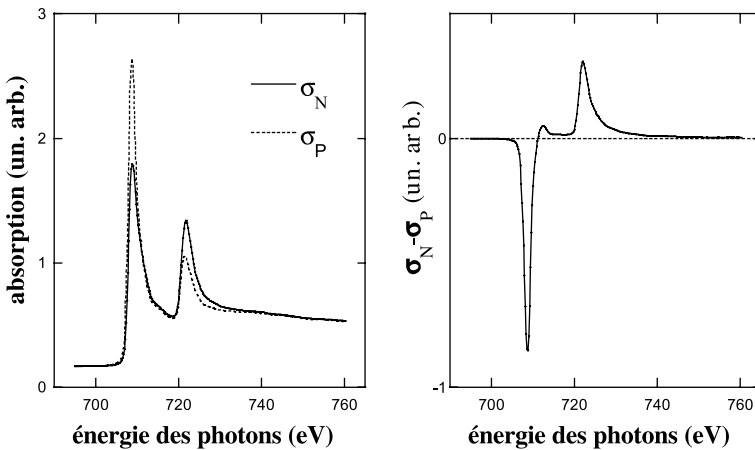


FIG. 3.12 – À gauche, exemple de mesure d'absorption au seuil L du fer pour une polarisation circulaire droite et gauche des photons incidents. La différence des deux spectres donne le signal dit de dichroïsme à droite.

Le consensus actuel en terme de notation [7, 11] désigne par  $\sigma^-(B)$  l'absorption avec polarisation droite et champ appliqué parallèle à la direction de propagation des photons X. Le signal dichroïque est défini comme la différence  $\sigma_{\text{xmcd}} = \sigma^-(B) - \sigma^+(B)$  normalisée à la valeur du seuil  $L_3$  après avoir éliminé le fond. Par un argument de renversement du temps, on remarque que la section efficace reste inchangée en inversant le temps et la

direction du champ magnétique, c'est-à-dire  $\sigma^-(B) = \sigma^+(-B)$ . Par conséquent,  $\sigma_{\text{xmcd}} = \sigma^-(B) - \sigma^+(B) = \sigma^-(B) - \sigma^-(-B)$ , ce qui veut tout simplement dire que le signal dichroïque peut également être obtenu en travaillant à polarisation circulaire fixe en changeant le signe du champ magnétique. D'un point de vue pratique, cette propriété est extrêmement importante car il peut être plus commode d'inverser le champ magnétique que l'hélicité de la polarisation du faisceau incident. Généralement, les quatre types de mesures sont effectués ( $\sigma^-(B)$ ,  $\sigma^+(B)$ ,  $\sigma^-(-B)$  et  $\sigma^+(-B)$ ) pour compenser des effets d'asymétrie sur les différents spectres (il est en effet important que la différence des spectres d'absorption soit nulle avant et après-seuils où il n'y a plus de contribution magnétique).

### 3.2.2 Modèle dit en deux étapes

Pour tenter de mieux appréhender (« avec les mains ») le mécanisme du dichroïsme magnétique, un modèle dit en deux étapes a été proposé [7]. À cette fin, le phénomène est décomposé en deux étapes. Dans la première étape, on ne considère que l'excitation de l'électron de cœur par la polarisation incidente. La deuxième étape correspond au photoélectron arrivant dans les états vides de la bande d'états finals du matériau (figure 3.13).

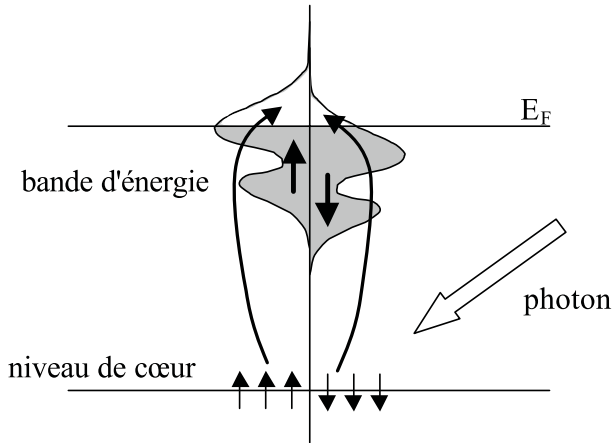


FIG. 3.13 – Schéma illustrant le modèle à deux étapes. La règle de conservation du spin autorise à n'examiner que les transitions vers des niveaux de même spin. Si le matériau possède un moment, les bandes d'états finals de spin up et down sont décalées, ce qui conduit à une anisotropie d'absorption.

Compte tenu de la règle d'or de Fermi, et considérant la règle de sélection sur le spin, les probabilités de transition en polarisation circulaire droite et gauche  $\Gamma_+$  et  $\Gamma_-$  peuvent s'écrire sous la forme :

$$\Gamma_+ \propto p_+(\uparrow)\rho_\uparrow(E) + p_+(\downarrow)\rho_\downarrow(E) \quad \text{et} \quad \Gamma_- \propto p_-(\uparrow)\rho_\uparrow(E) + p_-(\downarrow)\rho_\downarrow(E)$$

où  $\rho_{\uparrow}(E)$  et  $\rho_{\downarrow}(E)$  sont les densités d'états finals de spin *up* et *down*, et  $p_{+}(\uparrow)$ ,  $p_{-}(\uparrow)$ ,  $p_{+}(\downarrow)$ ,  $p_{-}(\downarrow)$ , les densités d'états du niveau de cœur en polarisation droite et gauche (+ et -) pour les spins *up* et *down*. Puisque changer la polarisation revient à changer le champ magnétique (voir paragraphe précédent),  $p_{+}(\uparrow) = p_{-}(\downarrow) = p_{\uparrow}$  et  $p_{-}(\uparrow) = p_{+}(\downarrow) = p_{\downarrow}$ , de telle façon que la variation relative de l'absorption avec la polarisation peut s'écrire sous la forme :

$$\frac{\Delta\Gamma(E)}{\Gamma(E)} = \frac{\Gamma_{+} - \Gamma_{-}}{\Gamma_{+} + \Gamma_{-}} = \left( \frac{p_{\uparrow} - p_{\downarrow}}{p_{\uparrow} + p_{\downarrow}} \right) \left( \frac{\rho_{\uparrow}(E) - \rho_{\downarrow}(E)}{\rho_{\uparrow}(E) + \rho_{\downarrow}(E)} \right)$$

On remarque ainsi deux choses :

1) D'une part, il est nécessaire pour que  $\frac{\Delta\Gamma(E)}{\Gamma(E)}$  ne soit pas nul, que le flux de photoélectrons soit polarisé. Cette condition peut être assurée grâce à la règle de sélection sur  $M$  (voir equation (3.11)), mais ce n'est pas suffisant : il est également nécessaire qu'il existe un couplage spin-orbite du niveau de cœur (qui sépare par exemple le niveau  $2p$  en deux sous-niveaux  $2p^{1/2}$  et  $2p^{3/2}$ ) pour que  $p_{\uparrow} - p_{\downarrow}$  ne soit pas nul [7].

2) D'autre part, il faut également que les densités d'états vides soient différentes pour chaque spin (ce qui est le cas des matériaux ferromagnétiques).

Ce modèle est certes très simplificateur (nous renvoyons le lecteur désireux d'approfondir le sujet à [5, 7, 11, 12]) mais présente l'avantage de montrer l'origine physique du signal dichroïque de façon pédagogique.

### 3.2.3 Exploitation des données expérimentales

L'intérêt du XMCD est de sonder l'état magnétique d'un élément spécifique : on parle d'analyse sélective en élément. Mais ce n'est pas le seul renseignement obtenu. En effet, en introduisant le spin dans l'hamiltonien général du système, on peut montrer que la section efficace d'absorption en polarisation circulaire est proportionnelle au produit scalaire de la direction de propagation des photons  $X$  et de l'aimantation. On a donc accès à la projection de l'aimantation selon l'axe de propagation des photons  $X$ . Il est donc possible de déterminer la direction de l'aimantation du film étudié. Finalement, lorsque le couplage spin-orbite n'est pas trop faible, les règles de somme [12] permettent de déterminer *dans le cas atomique* les moments orbital et de spin moyens pour une transition d'un niveau de cœur  $c$  (nombre quantique  $l$  noté  $c$ ) vers un niveau de valence  $l$  (nombre quantique  $l$  noté  $l$ )

pour un état fondamental à  $n$  électrons. Ces règles s'écrivent :

$$\frac{\int_{-\infty}^{\infty} [I^-(\omega) - I^+(\omega)] d\omega}{\int_{-\infty}^{\infty} [I^0(\omega) + I^-(\omega) + I^+(\omega)] d\omega} = \frac{l(l+1) + 2 - c(c+1)}{2l(l+1)} \frac{\langle L_z \rangle}{n_h}$$

$$\times \frac{\int_{\text{seuil}^+} [I^-(\omega) - I^+(\omega)] d\omega - \frac{c+1}{c} \int_{\text{seuil}^-} [I^-(\omega) - I^+(\omega)] d\omega}{\int_{-\infty}^{\infty} [I^0(\omega) + I^-(\omega) + I^+(\omega)] d\omega}$$

$$= A \frac{\langle S_z \rangle}{n_h} + B \frac{\langle T_z \rangle}{n_h} \quad (3.12)$$

avec

$$A = \frac{l(l+1) - 2 - c(c+1)}{3c}$$

et

$$B = \frac{l(l+1)[l(l+1) + 2c(c+1) + 4] - 3(c-1)^2(c+2)^2}{6cl(l+1)}$$

où  $I^i(\omega)$  est l'intensité mesurée en polarisation  $i = +, -, n_h = 2(2l+1) - n$  le nombre de trou dans la bande  $l$ ,  $\langle L_z \rangle$  et  $\langle S_z \rangle$  les moments cinétique et de spin moyens et  $\langle T_z \rangle$  une correction prenant en compte les interactions dipolaires magnétiques. Dans le cas atomique, on peut déterminer le rapport  $\langle T_z \rangle / \langle S_z \rangle$  *via* :

$$\langle S_z \rangle = \langle M \rangle \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

$$\langle T_z \rangle = \langle M \rangle \eta$$

$$\times \frac{3(S-J)^2(S+J+1)^2 - L(L+1)[L(L+1) + 2S(S+1) + 2J(J+1)]}{2(2l+3)(2l-1)(2L-1)SJ(J+1)}$$

$$\text{avec } \eta = l - n + \frac{1}{2} \quad \text{si } n \leq 2l+1 \quad \text{et } \eta = -3l + n - \frac{3}{2} \quad \text{si } n \geq 2l+1. \quad (3.13)$$

La démonstration de ces règles de somme dépasse largement le cadre de ce livre et nous renvoyons le lecteur à des ouvrages spécialisés dans le domaine [5, 7, 11]. Nous devons insister sur le fait que ces règles ne sont valables en théorie que dans le cas purement atomique [12]. Elles s'appliquent donc sans problème pour des états magnétiques localisés comme les états  $f$  des terres rares par exemple (exercice III). En outre, elles ne sont *a priori* plus valables dans le cas du magnétisme itinérant des éléments de la 1<sup>er</sup> série de transition (Cr, Mn, Fe, Ni, Co). Néanmoins, l'application de ces règles donne les bonnes valeurs de moments orbitaux et de spin pour Fe, Ni et Co (en considérant dans ce cas que  $\langle T_z \rangle \approx 0$  [12]). Le cas de Cr ou Mn est particulier et nous y reviendrons par la suite.



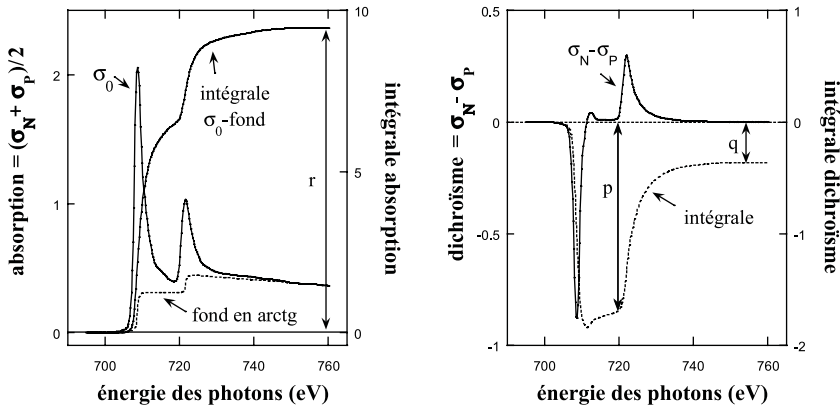


FIG. 3.14 – Détails de la procédure de calcul des moments orbital et de spin à partir des spectres expérimentaux en utilisant les règles de somme. Dans un premier temps (gauche), on additionne les spectres mesurés pour les deux polarisations afin d'avoir le spectre isotrope. On enlève le fond provenant des électrons secondaires (en arctg) puis on calcule l'intégrale du spectre isotrope sans fond, ce qui donne  $r$  dans la formule (3.14). Dans un second temps (droite), on intègre le signal dichroïque ce qui donne les valeurs  $p$  et  $q$  pour la formule (3.14).

Comment exploiter ces règles de sommes par rapport aux données expérimentales? Il convient tout d'abord de noter que  $I$  représente les éléments de matrice dipolaire  $|\langle f | \vec{r} \cdot \vec{\epsilon} | i \rangle|^2$  et est donc égal à  $\sigma/\omega$  compte tenu de (3.5). Néanmoins, comme les intégrations sont réalisées sur une gamme en énergie faible autour des pics d'absorption,  $\omega$  varie peu par rapport à  $\sigma$  et on peut considérer en bonne approximation que  $I$  et  $\sigma$  sont proportionnels.

Traisons pour exemple le problème d'une transition  $2p$  vers  $3d$  ( $c = 1$  et  $l = 2$ ), la généralisation à d'autres transitions étant triviale. Il est généralement admis tout d'abord que  $I^0 \cong (I^+ + I^-)/2^3$ . Ainsi le dénominateur des règles de sélection est égal à  $3I^0/2$ . Malheureusement, dans un spectre d'absorption, il existe une contribution des électrons secondaires provenant d'autres transitions multiples qu'il faut enlever pour estimer  $I^0$ . Du point de vue technique, on enlève un fond d'électrons secondaires présentant deux marches (dont la formule mathématique est choisie en arctg, pour les deux positions des seuils) de poids respectif  $1/3$  et  $2/3$  pour une transition  $2p$  vers  $3d$ , puisqu'il y a deux fois plus d'électrons sur le niveau  $2p^{3/2}$  que sur le niveau  $2p^{1/2}$  et que le total fait six électrons. Cette opération effectuée, l'intégration de  $I^0$  donne un terme communément appelé  $r$  (figure 3.14), le dénominateur des règles de somme étant alors  $3r/2$ . Les termes aux numérateurs dans les règles de somme concernent des intégrales sur les signaux dichroïques aux

<sup>3</sup>Ce qui n'est en fait strictement vrai que si le dichroïsme linéaire est nul. Il peut l'être pour des raisons de symétrie, mais en pratique, il est souvent très faible.

deux seuils d'absorption. On se convaincra qu'en intégrant tout d'abord le signal dichroïque jusqu'à une énergie juste avant le second seuil (noté par convention  $p$ ), puis sur la totalité de la gamme en énergie (notée  $q$ ), les règles de sélection peuvent alors s'écrire (voir figure 3.14) :

$$\frac{q}{3r} = \frac{6}{12} \frac{\langle L_z \rangle}{n_h} \quad \text{et} \quad \frac{p - 2(q - p)}{3r} = \frac{2}{3} \frac{\langle S_z \rangle}{n_h} + \frac{7}{3} \frac{\langle T_z \rangle}{n_h}$$

Dans le cas d'une transition L de 2p vers 3d des métaux de transition de la première série, le terme en  $\langle T_z \rangle$  est négligeable [12]. Les règles de somme donnent alors :

$$\langle L_z \rangle = -k \frac{2q}{3r} \quad \text{et} \quad \langle S_z \rangle = -k \frac{3p - 2q}{2r} \quad \text{avec} \quad k = \frac{(10 - n_{3d})}{P \cdot \cos \theta} \quad (3.14)$$

d'où

$$\frac{\langle L_z \rangle}{\langle S_z \rangle} = \frac{4q}{9p - 6q} \quad \text{et} \quad \langle M \rangle = \langle L_z \rangle + 2 \langle S_z \rangle = -k \left( \frac{9p - 4q}{3r} \right)$$

où  $P$  représente le taux de polarisation circulaire du rayonnement incident et  $\theta$  l'angle entre la propagation du faisceau X et l'aimantation. La figure 3.14 montre le traitement précédent appliqué au cas du fer de la figure 3.12.

Graphiquement, on voit que plus le couplage spin-orbite est faible, plus les pics  $L_2$  et  $L_3$  seront proches, plus la détermination de  $p$  devient délicate, rendant le résultat de ces règles très approximatif. C'est effectivement le cas des métaux de transition en dessous de Mn. Pour finir, les règles de somme peuvent être visualisées plus simplement en les écrivant en fonction des aires des pics au  $L_2$  et au  $L_3$  du spectre de dichroïsme (voir exercice IV).

### 3.2.4 Intérêts de la technique

En résumé, énumérons les différents avantages de la technique XMCD pour l'étude des surfaces :

- (i) Elle est sélective en élément, ce qui permet d'étudier des composés où plusieurs éléments sont magnétiques, contrairement aux techniques classiques de mesure d'aimantation totale.
- (ii) C'est une technique de surface. On est donc sensible à des quantités très faibles de matière, jusqu'à quelques centièmes de monocouche. Il est donc possible de déterminer l'état magnétique de couches ultra-minces.
- (iii) Il est possible de déterminer la direction et la valeur moyenne de l'aimantation en séparant la partie orbitale du spin lorsque les règles de somme sont applicables. Il convient néanmoins d'ajouter que si l'application des règles de somme est exacte dans le cas atomique, son application au magnétisme itinérant permet d'obtenir les bonnes valeurs de moment pour Fe, Ni, et Co, mais pas pour Mn ou Cr, le couplage spin-orbite étant alors trop faible.

Terminons par un exemple significatif traduisant tout l'intérêt de cette technique. Nous avons vu dans la deuxième partie que le moment orbital augmente à la surface en raison du nombre de voisins qui diminue. On peut même s'attendre à ce que ce moment orbital monte encore si on réalise des objets de taille inférieure à deux dimensions sur la surface. C'est ce qui a été montré récemment sur des structures de Co sur Pt(111) de tailles variées. La figure 3.15 montre les spectres dichroïques obtenus pour une couche épaisse de Co, un plan de Co sur la surface de Pt, et des lignes de Co arrangées le long des marches. L'évolution du poids du signal dichroïque aux seuil  $L_2$  et  $L_3$  varie énormément, traduisant l'augmentation forte du moment orbital lorsque la taille des objets magnétiques diminue.

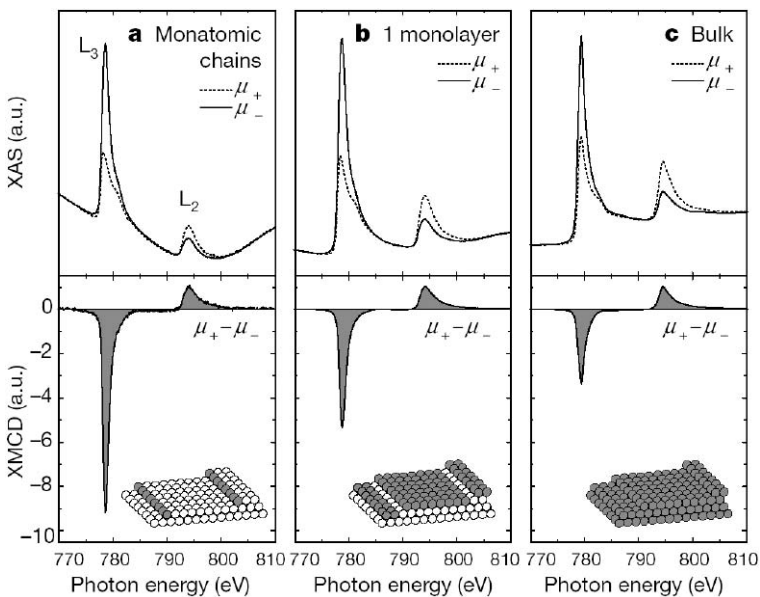


FIG. 3.15 – Évolution du signal dichroïque en fonction de la taille de la contribution magnétique. On remarque ainsi qu'en normalisant les spectres dichroïques au signal obtenu au  $L_2$ , le signal au  $L_3$  augmente énormément en valeur absolue, traduisant la forte augmentation du moment orbital (d'après [13]).



# Chapitre 4

## Diffraction des rayonnements par une surface

NOUS NOUS SOMMES ESSENTIELLEMENT intéressés dans le chapitre III aux propriétés de diffraction électronique des surfaces. Nous allons maintenant aborder le problème de la diffraction d'un rayonnement électromagnétique par une surface [14–17]. Le chapitre sera à cet effet séparé en deux parties inégales. Dans la première partie nous aborderons le problème général de la diffraction d'un rayonnement électromagnétique par une surface ainsi que les techniques classiques de diffraction de surface au synchrotron. Dans la deuxième partie, nous nous intéresserons à la méthode dite DAFS permettant par analyse du pic de diffraction près de la résonance, de remonter à des renseignements analogues à ceux obtenus en EXAFS.

### 4.1 La diffraction de surface

#### 4.1.1 Intensité diffractée : tiges de troncature

La description de la diffraction des rayons X par une surface n'est pas la même que celle que nous avons vue en diffraction d'électrons LEED et plus particulièrement RHEED. En effet, en raison de la forte interaction des électrons avec la matière, le libre parcours moyen des électrons dans la matière est petit, si bien que seuls la surface et quelques plans en dessous participent à la diffraction en LEED, pour n'arriver qu'au dernier plan constituant la surface en RHEED en incidence suffisamment rasante. À l'opposé, l'interaction des rayons X avec la matière est faible, si bien que la profondeur d'analyse du matériau sous la surface est grande, même pour une incidence très rasante<sup>1</sup>.

---

<sup>1</sup>Il existe néanmoins une limite angulaire pour laquelle les photons X sont totalement réfléchis. On parle d'angle de réflexion totale, qui est toujours petit (quelques dixièmes de degré) (voir 4.1.2.2).

Pour décrire l'image de diffraction des rayons X par une surface, nous allons reprendre le formalisme de base rappelé précédemment, mais en rajoutant une fonction  $h(\vec{R})$  qui donnera la forme du cristal diffractant [14]. L'amplitude diffractée peut alors s'écrire en incluant cette fonction sous la forme :

$$A(\vec{q}) = \sum_{n \rightarrow -\infty}^{+\infty} h(\vec{R}_n) F_n(\vec{q}) \exp i\vec{q} \cdot \vec{R}_n \quad (4.1)$$

où  $F_n(\vec{q})$  est le facteur de structure de la maille primitive  $n$  (voir 3.2.3.2) et  $\vec{R}_n$  les vecteurs translations du réseau. Pour décrire une surface infinie dans le plan  $xOy$  et de normale  $Oz$ , on choisit donc  $h$  telle que :

$$h(x, y, z) = h(x, y)h(z) = h(z) \quad (4.2)$$

et  $h(z) = 0$  pour  $z > z_0$ , et  $h(z) = 1$  pour  $z < z_0$  ( $h(x, y) = 1$  pour tout  $x, y$ ).

Notons qu'afin d'éviter toute ambiguïté sur la localisation du plan de surface, il est nécessaire dans cette procédure que la marche de la fonction de Heaviside  $h(z)$  ne coïncide pas avec le plan de surface mais au contraire qu'elle soit dans le vide en  $z_0 = c/2^2$  (si le paramètre cristallin selon  $z$  est  $c$ ). Si on considère que le cristal est parfait en volume, c'est-à-dire que le facteur de structure est le même partout  $F_n(\vec{q}) = F(\vec{q})$  (le cas général où on considère des variations du facteur de structure est traité dans [14]), l'intensité va s'écrire sous la forme :

$$I = A^* A = |F(\vec{q})|^2 \sum_{n \rightarrow -\infty}^{+\infty} \sum_{m \rightarrow -\infty}^{+\infty} h(\vec{R}_n) h(\vec{R}_m) \exp(i\vec{q} \cdot (\vec{R}_n - \vec{R}_m)) \quad (4.3)$$

que l'on peut aussi écrire en effectuant le changement de variable  $\vec{R}_n - \vec{R}_m = \vec{R}_p$

$$\begin{aligned} I(\vec{q}) &= |F(\vec{q})|^2 \sum_{p \rightarrow -\infty}^{+\infty} \exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}_p) \sum_{n \rightarrow -\infty}^{+\infty} h(\vec{R}_n) h(\vec{R}_n - \vec{R}_p) \\ &= |F(\vec{q})|^2 \sum_{p \rightarrow -\infty}^{+\infty} C(\vec{R}_p) \exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}_p) \end{aligned} \quad (4.4)$$

où

$$C(\vec{R}_p) = \sum_n h(\vec{R}_n) h(\vec{R}_n - \vec{R}_p)$$

Passant à une intégrale (ce qui est justifié par la grande taille du faisceau par rapport à la maille primitive), on obtient :

$$C(\vec{R}_p) = \frac{1}{V} \int h(\vec{r}) h(\vec{r} - \vec{R}_p) d^3r = \frac{1}{V} [h(\vec{r}) \otimes h(-\vec{r})](\vec{R}_p) \quad (4.5)$$

---

<sup>2</sup>Dans le cas contraire, la valeur de la fonction de Heaviside n'étant pas définissable en  $z = 0$ , le plan de surface situé en  $z = 0$  serait pour le moins difficile à définir !

définissant  $C(\vec{R}_p)$  comme la fonction d'auto-corrélation de  $h(\vec{R})$  que l'on peut écrire comme un produit de convolution. Notons que  $V = abc$  est ici le volume de la maille. En utilisant le résultat bien connu d'algèbre de Fourier<sup>3</sup> :

$$\sum_{n \rightarrow -\infty}^{+\infty} f(na) \exp(iqna) = \frac{1}{a} \sum_{n \rightarrow -\infty}^{+\infty} F\left(\frac{2\pi n}{a} - q\right) \quad \text{où} \quad F(q) = TF[f(x)] \tag{4.6}$$

la transformée de Fourier selon  $x$  et  $y$ <sup>4</sup> de  $C(r)$  devient un produit de fonctions de Dirac notées  $\delta(\vec{G}_{//} - \vec{q}_{//})$  et donne des taches de diffraction correspondant à des vecteurs du réseau réciproque dans les plans parallèles à la surface. Le calcul de la transformée de Fourier selon  $z$  est plus délicat du fait de la présence de la fonction de Heaviside. Cependant, la transformée de Fourier d'un produit de convolution étant le produit des transformées de Fourier, et  $h(z)$  étant une fonction réelle, on peut écrire :

$$\begin{aligned} TF[C(z)] &= \frac{1}{c} TF[h(z)] \cdot TF[h(-z)] \\ &= \frac{1}{c} H(q) \cdot H(-q) = \frac{1}{c} H(q) H^*(q) = \frac{1}{c} |H(q)|^2 \end{aligned}$$

où  $H(q)$  est la transformée de Fourier de  $h(z)$  et  $c$  la distance entre plans selon la direction  $z$ .  $H(q)$  se calcule aisément en effectuant le changement de variable  $z' = z + \pi/2q$  (valable pour  $q \neq 0$ ) :

$$\begin{aligned} H(q) &= \int_{-\infty}^{z_0} \exp(-iqz) dz \\ &= \int_{-\infty}^{z_0 + \pi/2q} i \cdot \exp(-iqz') dz' = i \cdot H(q) + \int_{z_0}^{z_0 + \pi/2q} i \cdot \exp(-iqz) dz \end{aligned}$$

d'où l'on tire :

$$H(q) = \exp(-iqz_0) \left( \frac{i}{q} + \pi \delta(q) \right) \tag{4.7}$$

---

<sup>3</sup>Nous avons choisi d'écrire la transformée de Fourier comme :

$$F(q) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(x) \times \exp(-iqx) dx.$$

<sup>4</sup>Selon  $x$  et  $y$ , la fonction  $f$  est l'unité et sa transformée de Fourier la fonction de Dirac.

expression dans laquelle nous avons ajouté la valeur de la fonction pour  $q = 0$ , faisant apparaître la fonction de Dirac  $\delta(q)$ . Il est alors aisé de calculer :

$$\begin{aligned} \sum_{p \rightarrow -\infty}^{+\infty} C(R_p) \exp(iq_z R_p) &= \frac{1}{c} \sum_p \left| H \left( \frac{2\pi p}{c} - q_z \right) \right|^2 \\ &= \frac{1}{c^2} \sum_{G_z} \left[ \frac{1}{(G_z - q_z)^2} + \pi^2 \delta(G_z - q_z) \right] \end{aligned} \quad (4.8)$$

Expression dans laquelle nous avons introduit les vecteurs du réseau réciproque  $G_z = 2\pi p/c$ . Laissant de côté les pics de Dirac qui donnent l'intensité correspondant aux nœuds du réseau 3D, nous obtenons finalement<sup>5</sup> :

$$I(\vec{q}) = \frac{|F(\vec{q})|^2}{(ab)^2} \left( \frac{1}{2 \sin(q_z c/2)} \right)^2 \left( \sum_{\vec{G}_{//}} \delta(\vec{G}_{//} - \vec{q}_{//}) \right) \quad (4.9)$$

Expression dans laquelle  $ab$  désigne la surface de la maille selon  $xOy$ . Ainsi nous aurons toujours des intensités très fortes sur les nœuds du réseau réciproque correspondant au cas 3D, mais il y aura aussi de l'intensité selon  $z$  entre deux points tel que  $q_z c/2 = n\pi$ . On obtient ainsi, comme en diffraction d'électrons, des bâtonnets de diffraction selon  $z$ . Notons cependant que contrairement au cas du RHEED<sup>6</sup> par exemple, l'intensité est maintenant modulée le long des ces bâtonnets : on parle alors de tiges de troncature, *truncation rods* en anglais. Une représentation du type d'image obtenue ainsi que d'une coupe selon  $q_z$  est donnée sur la figure 4.1. Soulignons enfin qu'une autre démonstration, plus simple mais moins générale, est possible (voir exercices V et VI).

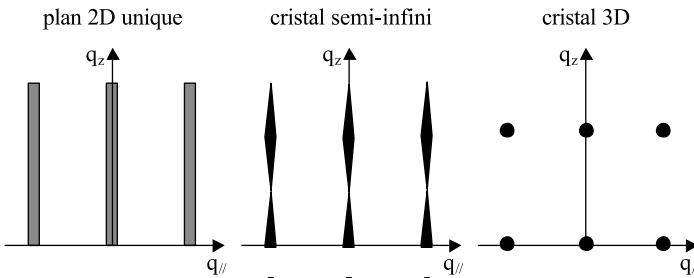


FIG. 4.1 – Schéma montrant le diagramme de diffraction obtenu pour un plan unique (cas du RHEED), pour un cristal infini (diffraction 3D), et pour un cristal délimité par une surface selon  $z$  (cas du LEED et de la diffraction de rayons X).

<sup>5</sup>Il faut pour cela utiliser la relation  $\sum_{n \rightarrow -\infty}^{+\infty} \frac{1}{(n-k)^2} = \left( \frac{\pi}{\sin(\pi k)} \right)^2$ .

<sup>6</sup>Ceci est bien évidemment dû au fait qu'en RHEED nous n'avions considéré que la diffraction par un plan unique de surface !



## 4.1.2 Sensibilité à la surface

### 4.1.2.1 Condition de diffraction Anti-Bragg

En l'état, la formulation obtenue précédemment ne montre *a priori* pas que la technique de diffraction de rayons X en incidence rasante est sensible à la surface. C'est oublier qu'à la surface il existe bien souvent des réarrangements atomiques par rapport au volume. Il est ainsi clair que si la surface est restructurée (reconstruction ou relaxation de surface par exemple), des raies supplémentaires vont apparaître (comme en diffraction d'électrons). Il est alors relativement aisé de modéliser l'intensité des raies donnant la surstructure, et ainsi de déterminer exactement le motif de la structure, chose beaucoup plus délicate à obtenir en diffraction d'électrons. Le lecteur trouvera dans la bibliographie jointe [14–17] des méthodes très élégantes utilisant la fonction de Paterson, qui permettent d'affiner la position des atomes dans le réseau de la surstructure à partir des mesures d'intensité.

Mais même lorsqu'il n'y a pas de raies supplémentaires, cette technique de diffraction reste très sensible. En effet, certains supposeraient que l'intensité provenant de la surface est noyée dans l'intensité provenant du volume sous la surface, puisque l'atténuation est très faible comparée à la diffraction d'électrons. Mais ce raisonnement n'est pas correct, car l'information provenant du volume est essentiellement contenue dans les pics de diffraction en  $q_z = 2\pi l/c$ , la présence de la surface donnant de l'intensité entre ces pics intenses. C'est donc entre deux pics que l'intensité peut beaucoup varier en fonction de l'état de la surface, comme nous allons l'illustrer par deux exemples : le premier où l'on examine l'effet d'une distance entre plans différente pour le dernier plan de surface, le second où l'on examine l'effet de la rugosité.

Jusqu'ici, nous avons supposé que la surface se termine idéalement par une maille primitive, mais il n'y a aucune raison à cela. Nous avons vu en effet dans la partie 1 que la distance entre le plan de surface et le plan du dessous pouvait différer de la valeur du massif. Il faut alors reprendre le formalisme précédent en tenant compte de cette « imperfection ». Le calcul dans le cas général est complexe car il faut considérer un grand nombre de situations. En effet, la maille primitive peut comporter plusieurs atomes de natures chimiques différentes, et s'étendre sur plusieurs plans atomiques de cristallographies différentes. Pour illustrer notre propos, nous allons examiner un exemple simple [15], en choisissant une structure constituée de plans atomiques identiques empilés les uns sur les autres et séparés de  $c$ . Si  $c_s$  est la distance entre le plan de surface et le plan du dessous, la sommation selon la direction  $z$  s'écrit comme :

$$1 + \exp(iq_z c_s) + \dots + \exp(iq_z (c_s + nc)) + \dots = 1 + \exp(iq_z c_s) \left( \sum_{n=0}^{\infty} \exp(iq_z c) \right)$$

ce qui donne :

$$I(\vec{q}) = \frac{|F(\vec{q})|^2}{(ab)^2} \sum_{G_{//}} \delta(\vec{G}_{//} - \vec{q}_{//}) \left| \exp(-iq_z c_s) + \sum_{n \rightarrow -\infty}^{+\infty} h(nc) \exp(iq_z nc) \right|^2 \quad (4.10)$$

où  $F(\vec{q})$  est le facteur de structure d'un plan. Prenant en compte le fait que l'on doit choisir  $z_0 = c/2$  et réutilisant le formalisme des transformées de Fourier, on peut écrire en se rappelant que  $H$  est la transformée de Fourier de  $h$  :

$$\begin{aligned} A(\vec{q}) &\propto \exp(-iq_z c_s) + \frac{1}{c} \sum_{n \rightarrow -\infty}^{+\infty} H(2\pi n/c - q_z) \\ &= \exp(-iq_z c_s) + \frac{i \cdot \exp(-iq_z c/2)}{2\pi} \sum_{n \rightarrow -\infty}^{+\infty} \frac{(-1)^n}{(n - q_z c/2\pi)} \end{aligned}$$

En utilisant l'identité  $\sum_{n \rightarrow -\infty}^{+\infty} \frac{(-1)^n}{n-k} = \frac{\pi}{\sin \pi k}$ , on trouve finalement :

$$I(\vec{q}) = \left[ \frac{1}{4 \sin^2(q_z c/2)} + 1 - \frac{\sin q_z (c_s - c/2)}{\sin(q_z c/2)} \right] \frac{F(\vec{q})}{(ab)^2} \sum_{G_{//}} \delta(\vec{G}_{//} - \vec{q}_{//}) \quad (4.11)$$

Sur la figure 4.2 est représentée l'amplitude diffractée en fonction de  $l = q_z c/2\pi$  dans le cas du demi-cristal parfait, et du demi-cristal avec variation de la distance entre les deux derniers plans. On remarque que l'intensité entre les nœuds correspondant au réseau 3D infini est fortement affectée par cette « imperfection » près de la surface, démontrant ainsi l'extrême sensibilité de la technique à la surface.

Le cas d'une surface rugueuse a également été étudié par Robinson [16], qui propose de modéliser la rugosité en affectant un poids décroissant exponentiellement pour les derniers plans constituant la surface rugueuse, ce qu'il formalise comme :

$$I \propto \left| \sum_{n \rightarrow -\infty}^0 \beta^{-n} \exp(iq_z nc) + \sum_{n=1}^{\infty} \exp(iq_z nc) \right|^2$$

Cette méthode revient en fait à considérer une fonction de Heaviside qui ne varie pas brutalement de 1 à 0 en  $z_0$ , mais qui décroît alors vers 0 de façon exponentielle. Il faut donc que  $0 < \beta < 1$ , le cas  $\beta \rightarrow 0$  correspondant à la surface plane,  $\beta \rightarrow 1$  au cristal infini. L'intensité peut alors s'écrire sous la forme :

$$I(\vec{q}) \propto \sum_{G_{//}} \delta(\vec{G}_{//} - \vec{q}_{//}) \left[ \frac{(1-\beta)^2}{(1+\beta^2+2\beta \cos(q_z c))} \cdot \left( \frac{1}{2 \sin(q_z c/2)} \right)^2 \right] \quad (4.12)$$

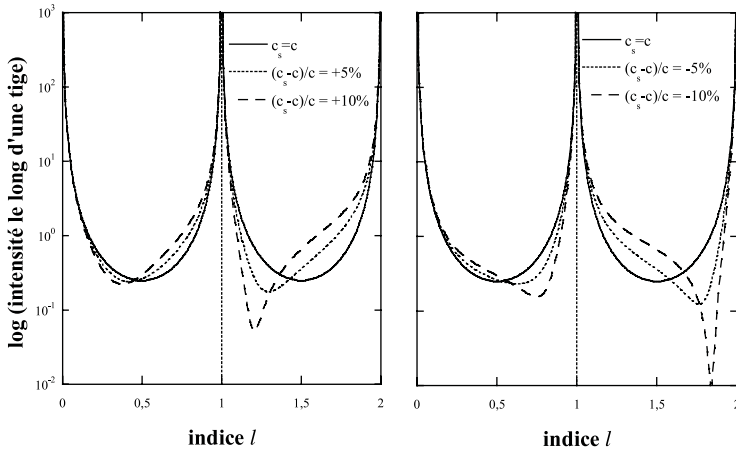


FIG. 4.2 – Intensités le long d’une tige de troncature en fonction de la distance du plan de surface avec le volume, à gauche en expansion, à droite en contraction, calculées à partir de (4.11). Toute différence introduit une dissymétrie autour des  $l$  demi-entiers.

De la même façon, la figure 4.3 montre l’évolution de l’intensité diffractée en présence de rugosité. On peut en fait « visualiser » physiquement ce que veut

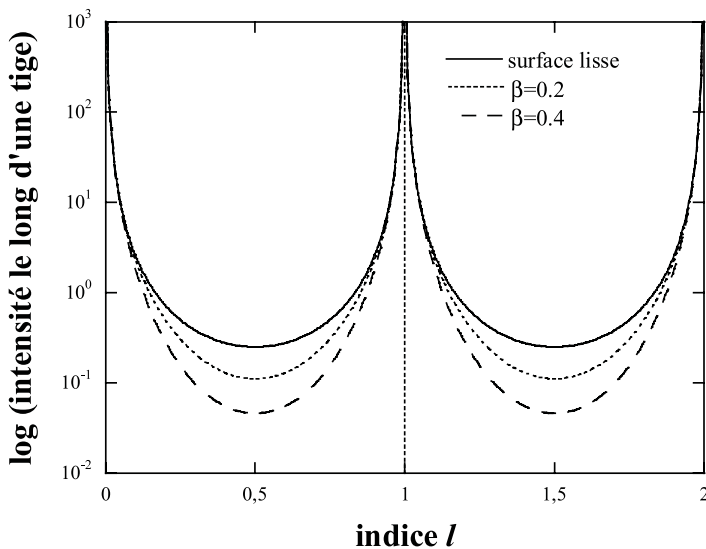


FIG. 4.3 – Influence de la rugosité de surface sur l’intensité le long d’une tige de troncature.  $\beta = 0,2$  correspond à une rugosité sur environ trois plans atomiques, dont les effets sur l’intensité sont nettement observables.

dire ce terme en  $\beta^n$  : en effet, il peut être imagé comme un taux de recouvrement de la couche  $n$ . Ainsi, la première couche sur le cristal parfait non rugueux correspond à un recouvrement  $\beta$ , la seconde au recouvrement  $\beta^2$ , etc. Ainsi dans l'exemple de la figure 4.3, nous avons choisi  $\beta = 0,2$  qui correspond à un remplissage de 20 % de la 1<sup>re</sup> couche au-dessus du cristal lisse, de 4 %, de la 2<sup>e</sup> couche, de 0,8 % de la 3<sup>e</sup> couche, ce qui correspond à une rugosité sur trois plans atomiques. De la même manière,  $\beta = 0,4$  correspond à une rugosité sur environ cinq plans atomiques. On remarque ainsi que même pour des rugosités faibles, la diminution de l'intensité entre les tiges de troncatures entre les nœuds du réseau 3D est nette. Cet exemple démontre de nouveau la grande sensibilité de la technique à la surface.

#### 4.1.2.2 Incidence rasante et réflexion totale

Un moyen supplémentaire pour être sensible à la surface consiste à travailler en incidence rasante (comme en diffraction RHEED). Néanmoins, du fait que l'interaction rayons X/matière est beaucoup plus faible que l'interaction électrons/matière, on pourrait penser que le libre parcours moyen des rayons X est très grand par rapport à celui des électrons, et en conclure que même pour des angles très rasants, l'épaisseur analysée sera grande (et donc la sensibilité à la surface faible). Mais ce raisonnement ne tient pas compte du fait que, dans le domaine de longueur d'onde des rayons X, l'indice des matériaux est légèrement inférieur à 1, conduisant à l'existence d'un angle de réflexion totale. Ce résultat peut être obtenu en reprenant le modèle de diffusion illustré sur la figure 2.1. En considérant l'expression (2.19) et en l'intégrant sur la taille de l'objet étudié, on montre que l'onde diffusée peut s'écrire sous la forme [1, 3, 10] :

$$\psi(\vec{k}, \vec{r}) \cong \exp\left(i\vec{k}\vec{r}\left(1 - i\frac{2\pi N f(k)\Delta}{k}\right)\right)$$

où  $\Delta$  est l'épaisseur de l'échantillon dans la direction d'observation et  $N$  la densité d'atomes diffusant dans l'échantillon. On peut alors transformer cette expression pour faire apparaître un déphasage dû au passage de l'onde dans le matériau :

$$\psi(\vec{k}, \vec{r}) \cong \exp\left(i\vec{k}\vec{r} + ik\Delta(n - 1)\right)$$

et définir ainsi  $n$  l'indice du milieu qui s'écrit par identification<sup>7</sup> :

$$n = 1 - \delta \quad \text{avec} \quad \delta = \frac{2\pi}{k^2} N f(k) \quad (4.13)$$

Cet indice est donc inférieur à 1, si bien qu'il existe un angle de réflexion totale (comme en optique entre deux milieux d'indices différents). En appliquant les

<sup>7</sup>Nous considérons ici un matériau avec un seul constituant. La généralisation à plusieurs constituants conduit simplement à une dépendance en  $\sum N_j f_j$  où on somme sur les  $j$  constituants dans l'expression de  $\delta$ .

relations de continuité des composantes des champs concernés à la surface, on montre effectivement que l'onde est totalement réfléchie en dessous d'un angle dit critique qui s'exprime sous la forme  $\alpha_c = \sqrt{2\delta}$ , dont la valeur varie typiquement entre 0,1 et 1 degré selon les matériaux [14–17]. En travaillant en dessous de cet angle critique, la profondeur de pénétration est alors de l'ordre du nanomètre pour une longueur d'onde des rayons X de 0,15 nm [17]. Pour être complet, l'expression générale de l'indice fait intervenir l'absorption du milieu sous la forme :

$$n = 1 - \delta + i\beta \quad \text{avec} \quad \beta = \frac{\mu}{2k} \quad (4.14)$$

On remarque immédiatement que le terme en  $i\beta$  représente l'absorption : il conduit bien à un terme en exponentiel décroissant  $\exp(-\mu\Delta)$  dans l'expression de  $|\psi|^2$ , identique à l'expression (3.1).

### 4.1.3 Comparaison avec la diffraction d'électrons

Pour conclure, énumérons les avantages et les inconvénients de la technique de diffraction de surface de rayons X par rapport aux techniques courantes de diffraction d'électrons.

Le principal inconvénient est évident : la manipulation d'un faisceau de rayons X est beaucoup plus compliquée que celle des électrons. Un appareillage de diffraction de rayons X dédié à l'étude de surface sous-vide est donc beaucoup plus lourd qu'un diffractomètre d'électrons classique. De plus, de telles expériences nécessitent de disposer d'une grande intensité de photons, donc d'un synchrotron, puisque l'intensité entre deux raies est faible par rapport à l'intensité des pics de Bragg.

L'avantage principal par rapport à la diffraction d'électrons réside dans la possibilité (en raison de la faible interaction photon-matière) de modéliser l'intensité diffractée beaucoup plus simplement qu'avec des électrons (approximation de Born de diffusion simple valide pour les rayons X, pas pour les électrons). De plus, le rayonnement synchrotron apporte l'avantage de la sélectivité en énergie d'excitation, des renseignements supplémentaires pouvant être obtenus en sondant des seuils des éléments chimiques présents (voir diffusion anormale ci-après).

En résumé, les appareillages de laboratoire sont essentiellement équipés de diffractomètre d'électrons permettant de déterminer le réseau de surface. L'obtention du motif nécessite une étude quantitative qui peut être obtenue en LEED (pas en RHEED), mais qui reste nettement plus aisée en diffraction de rayons X.

## 4.2 Le DAFS : structure fine de diffusion anormale

### 4.2.1 Principe et formulation

Le sigle DAFS signifie diffraction anormale fine structure. Comme son nom l'indique, la méthode consiste à analyser l'intensité diffractée près d'un seuil d'absorption. Plus précisément, l'objectif de la méthode consiste en une analyse fine des termes  $f'$  et  $f''$  (liés par les relations de Kramers-Krönig [10]) du développement du facteur de diffusion près d'une résonance (voir 2.2.3.3).

Le coefficient  $f''$  étant proportionnel au coefficient d'absorption  $\mu$ , les résultats ainsi obtenus sont analogues à ceux obtenus en EXAFS. Le DAFS permet cependant d'étudier également des matériaux non homogènes à grande distance. Imaginons par exemple une surface dans laquelle la majorité des atomes sont espacés de  $a$ , mais où existent par endroit et de façon régulière des « défauts », dus par exemple à des déformations élastiques (dislocations par exemple). Les écarts à la distance moyenne étant généralement faibles, l'EXAFS ne permet pas de séparer les contributions provenant de ces deux types d'environnement. Au contraire, le DAFS peut permettre d'obtenir des renseignements sur l'environnement à la fois chimique et structural d'un site particulier.

La mesure DAFS consiste à enregistrer l'intensité d'un pic de diffraction en fonction de l'énergie des photons incidents au voisinage d'un seuil d'absorption de l'élément intéressant. Afin de décrire la structure fine près du seuil d'absorption, Straggier et ses collaborateurs [18] ont introduit un terme de correction dans l'expression (2.26) du facteur de diffusion anormale. Le facteur de diffusion s'écrivant alors :

$$f_{Aj}(\vec{q}, E) = f_{0A}(\vec{q}) + f'_{0A}(E) + if''_{0A}(E) + \Delta f''_{0A}(E) \chi_{Aj}(E) \quad (4.15)$$

où  $f_{0A}$  est le facteur de diffusion Thomson,  $f'_{0A}$  et  $f''_{0A}$  les corrections anormales au facteur de diffusion  $f_{Aj}$  pour l'atome seul sans voisin, et  $\Delta f''_{0A}$  la contribution de la résonance électronique seule. Le facteur  $\chi(E) = \chi'(E) + i\chi''(E)$  est appelé composante de structure fine complexe<sup>8</sup>,  $\chi''$  étant équivalent au signal EXAFS. Il est alors possible de développer le facteur de structure comme la somme du facteur de structure de la maille sans tenir compte de l'absorption oscillante, et d'une contribution oscillante différente selon le type de site qu'occupe l'atome  $A_j$  (voir exercice X) [19] :

$$F(\vec{q}, E) = F_0(\vec{q}, E) + \Delta f''_{0A} \sum_j \alpha_{Aj} (\chi'_{Aj} + i\chi''_{Aj}) \quad (4.16)$$

---

<sup>8</sup>Notons une fois de plus que les parties imaginaire et complexe de  $\chi$  sont liées par les transformations de Kramers-Krönig [10] :

$$\chi'(\omega) = \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega' \chi''(\omega')}{\omega^2 - \omega'^2} d\omega' \quad \text{et} \quad \chi''(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\chi'(\omega')}{\omega^2 - \omega'^2} d\omega'$$

avec

$$\alpha_{Aj}(\vec{q}) = c_{Aj} \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}_{Aj}) \exp(-m_{Aj}q^2) \quad (4.17)$$

où  $c_{Aj}$  est le facteur d'occupation de l'atome A sur le site  $j$ , le terme exponentiel en  $q^2$  rendant compte de l'atténuation thermique de type Debye-Waller ( $m_{Aj}$  étant l'écart quadratique moyen à la position  $r_{Aj}$ ). On considère en première approximation que l'on peut définir  $\chi$  comme une moyenne pondérée des contributions de chaque atome, c'est-à-dire :

$$\chi = \chi' + i\chi'' = \frac{1}{\alpha_A} \sum_j \alpha_{Aj} (\chi'_{Aj} + i\chi''_{Aj}) \quad \text{avec} \quad \alpha_A = \sum_j \alpha_{Aj} \quad (4.18)$$

Le calcul de l'intensité diffractée dans le cas général est délicat et différentes approches sont proposées dans la littérature. La méthode la plus simple est sans doute celle proposée en référence [19]. En utilisant (4.16), (4.18) et en posant  $F_0(q, E) = |F_0| \exp(i\varphi_0)$  et  $\alpha_{Aj} = |\alpha_{Aj}| \exp(i\varphi_{Aj})$ , on obtient en négligeant les termes du second ordre en  $\Delta f''_{0A}$  :

$$|F(\vec{q}, E)|^2 \cong |F_0|^2 + 2|F_0| \Delta f''_{0A} \sum_{j=1}^{N_A} |\alpha_{Aj}| \times [\chi'_{Aj} \cos(\varphi_0 - \varphi_{Aj}) + \chi''_{Aj} \sin(\varphi_0 - \varphi_{Aj})] \quad (4.19)$$

ce qui donne en posant  $w_{Aj} = |\alpha_{Aj}|/\alpha_A$ , et en définissant  $\chi_{\vec{q}}(E)$  comme suit :

$$\begin{aligned} \chi_{\vec{q}}(E) &= \sum_{j=1}^{N_A} w_{Aj} [\chi'_{Aj} \cos(\varphi_0 - \varphi_{Aj}) + \chi''_{Aj} \sin(\varphi_0 - \varphi_{Aj})] \\ &= \frac{|F|^2 - |F_0|^2}{2\alpha_A |F_0| \Delta f''_{0A}} = \frac{I_{\text{exp}} - I_0}{I_0} \cdot \frac{|F_0|}{2\alpha_A \Delta f''_{0A}} \end{aligned} \quad (4.20)$$

La mesure de l'intensité DAFS permet donc d'accéder au terme  $\chi_{\vec{q}}(\vec{E})$  par comparaison de  $I_{\text{exp}}$  et  $I_0$  à un facteur d'échelle près (pour une détermination de  $F_0$ ,  $\alpha_A$ , et  $\Delta f''_{0A}$  voir [19]). Elle ne donne donc pas *a priori* un signal identique au signal EXAFS : on parle alors de signal EDAFS, pour extended diffraction anomalous fine structure. Pour faire le lien, Stragier et coll. [18] ont proposé d'écrire la partie oscillante  $\chi$  en fonction des ondes résultantes des mécanismes de diffusion sur les voisins comme en EXAFS :

$$\chi_{Aj}(E) = \chi_{Aj}(k) = \chi'_{Aj} + i\chi''_{Aj} = \sum_{\Gamma} C_{Aj}^{\Gamma}(k) \exp(i(2kR_{Aj}^{\Gamma} + \delta_{Aj}^{\Gamma}(k))) \quad (4.21)$$

avec  $k = \sqrt{2mE}/\hbar$ ,  $\Gamma$  les différents chemins de diffusion suivis par le photoélectron avant d'être réabsorbé par l'atome excité, et  $C_{Aj}^{\Gamma}$  l'amplitude de l'onde résultante, comme en EXAFS. En combinant cette expression avec

l'équation (4.20), on montre finalement que (voir aussi exercice X dans le cas d'une structure centrosymétrique) :

$$\chi_{\vec{q}}(k) = \sum_j \sum_{\Gamma} w_{Aj}(\vec{q}) \cdot C_{Aj}^{\Gamma} \sin [2kR_{Aj}^{\Gamma} + \delta_{Aj}^{\Gamma}(k) + \varphi_0(\vec{q}, k) - \varphi_A(\vec{q}) - \frac{\pi}{2}] \quad (4.22)$$

Ce résultat montre que les oscillations DAFS et EXAFS ne se différencient en fait que par un terme de phase. Ainsi, les transformées de Fourier des oscillations DAFS et EXAFS sont identiques, et il est possible de traiter les oscillations DAFS avec la même procédure que celle utilisée pour l'EXAFS.

Une expérience de DAFS consiste donc à enregistrer l'intensité d'un pic de diffraction dans une gamme d'énergie renfermant un seuil d'absorption. La variation de l'intensité de ce pic avec l'énergie va donc donner des oscillations de même origine que les oscillations EXAFS et qui seront exploitées comme telles après traitement correct des données *via* la formule (4.19) et après les corrections usuelles de l'intensité en diffraction de rayons X (volume éclairé, absorption, détection, polarisation). Ainsi, la diffraction offre une sélectivité en site atomique en plus de la sélectivité chimique. On peut donc en principe obtenir l'ordre local autour d'un atome appartenant à un site particulier de la maille primitive.

## 4.2.2 Exemples d'application

Nous allons considérer un premier exemple très simple montrant la sélectivité « spatiale » du DAFS, en ce sens qu'on peut obtenir des renseignements sur un même élément chimique positionné à plusieurs endroits dans un échantillon. Considérons l'exemple d'un superréseau<sup>9</sup> Fe/Ir monocristallin déposé sur une couche tampon d'iridium. En général, on sait que la couche tampon est non contrainte (voir partie 6), et donc possède son paramètre de maille massif usuel<sup>10</sup>. On sait également que comme les paramètres de maille de Fe et Ir sont différents, Fe et Ir se contraignent mutuellement. Le paramètre cristallographique de Ir dans les couches du superréseau n'est donc pas celui de la couche tampon. Dans ce cas précis, l'EXAFS ne permet pas de différencier les deux paramètres cristallographiques (contraint ou pas) car les oscillations provenant des deux environnements (Ir dans la couche tampon et Ir dans les couches du superréseau) sont mélangées. La diffraction va permettre une telle différenciation, car, du fait de la différence de paramètre, le pic de diffraction de la couche tampon n'a pas la même position que le pic de diffraction provenant du superréseau<sup>11</sup>. On peut donc effectuer une expérience DAFS sur le

<sup>9</sup>Un superréseau est un empilement périodique de couches minces. Ici Fe/Ir/Fe/Ir...

<sup>10</sup>Nous verrons dans la partie 6 que ce n'est pas toujours le cas et que la couche peut être contrainte par son substrat à un paramètre cristallin différent du paramètre usuel.

<sup>11</sup>Notons que dans le cas d'un superréseau où la cohérence est grande, chaque couche de Fe et Ir ne donne pas un pic séparé provenant de leur proche paramètre, mais un pic moyen faisant la moyenne des paramètres de chacune des couches pondérée par leurs épaisseurs respectives.



pic provenant de la couche tampon puis sur le pic du superréseau, en balayant l'énergie autour des seuils  $L_2$  et  $L_3$  de l'iridium. On obtient ainsi des oscillations EDAFS dans la couche tampon, et dans les couches du superréseau qui donnent effectivement des paramètres de maille différents [20].

Mais on peut aller encore plus loin comme le montre ce deuxième exemple. En effet, l'intensité diffractée par un superréseau s'exprimant comme le produit du facteur de structure de la supermaille multiplié par un peigne (dont les pics sont séparés de  $2\pi/\Lambda$  où  $\Lambda$  est l'épaisseur de la bicouche constituant la supermaille), le spectre de diffraction du superréseau contiendra des pics satellites supplémentaires correspondant à la supermaille. On obtient ainsi un grand nombre de pics de diffraction d'intensité plus ou moins sensible à certains sites dans la supermaille. On peut donc ainsi remonter à la distance entre les plans de fer au sein d'une couche de fer, au milieu de la couche ou près des interfaces avec l'iridium. Sur la figure 4.4 est donné le résultat de la mesure DAFS sur cinq pics du superréseau.

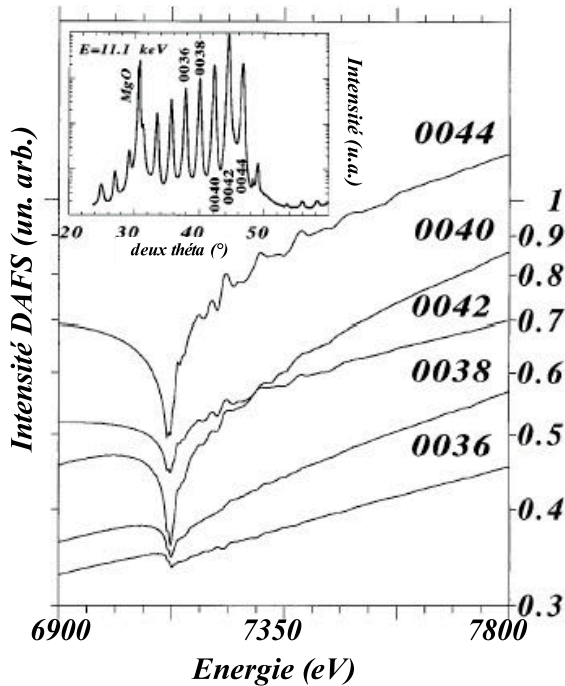


FIG. 4.4 – Oscillations EDAFS après le seuil K du fer obtenues sur plusieurs pics de diffraction provenant d'un superréseau Fe/Ir [21]. En insert, le spectre de diffraction du superréseau montrant les pics sur lesquels la mesure DAFS a été effectuée.

Le traitement de ces données permet d'obtenir les oscillations EDAFS montrées sur la figure 4.5. Sans rentrer dans les détails, il s'avère que les pics

0036 et 0038 sont beaucoup plus sensibles au fer à l'interface avec Ir que les autres. Ce résultat est dû à l'environnement chimique différent au milieu des couches de fer (voisins Fe, distance entre plan 0,143 nm) qu'aux interfaces (voisins Fe et Ir, distance différente). Le traitement de Fourier des oscillations (comme en EXAFS) a permis de montrer par exemple que les interfaces Fe/Ir sont très abruptes, et de déterminer les distances plan par plan dans une couche de fer. Ainsi, si la distance entre plans de fer au milieu d'une couche de fer est proche du massif, cette distance est totalement différente à l'interface avec Ir.

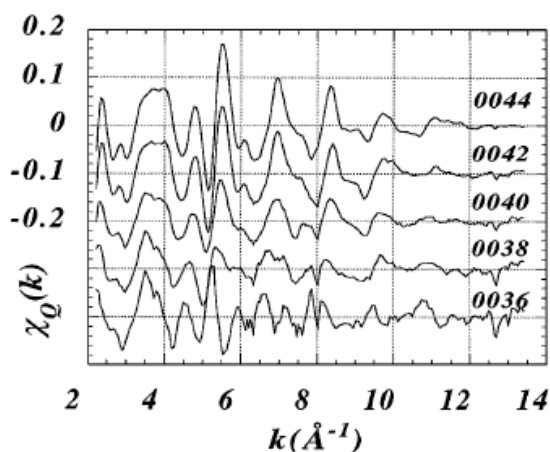


FIG. 4.5 – Oscillations EDAFS obtenues selon les différents pics de diffraction de la figure 4.4. On remarque clairement que les oscillations sont très différentes selon les pics, indiquant un environnement différent (d'après [21]).

En conclusion, la technique DAFS présente un avantage supplémentaire comparé à l'EXAFS, puisqu'elle offre, en plus de la sélectivité chimique, une sélectivité en site dans la maille. Cette technique est récente, et le nombre d'exemples d'application dans le cas des surfaces est encore très limité. Mais cette technique y est sensible puisqu'il suffit d'examiner un pic de diffraction venant d'une surface.

## Bibliographie

- [1] J. Baruchel, J.L. Hodeau, M.J. Lehmann, J.R. Regnard, C. Schlenker, *Neutron and Synchrotron Radiation for Condensed Matter Studies*, Formation H.E.R.C.U.L.E.S., Springer-Verlag / Les Editions de Physique, 1993
- [2] J.D. Jackson, *Électrodynamique classique*, DUNOD, Paris, 2001 ; A. Rougé, *Introduction à la physique subatomique*, Ellipses, 1997
- [3] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloë, *Mécanique Quantique*, Tomes 1 et 2, Edition Hermann, 1986 (3<sup>e</sup> édition).
- [4] R. Loudon, *The Quantum Theory of Light*, Oxford University Press, London, 1973
- [5] J.M. Mariot, Ch. Brouder, *Spectroscopy and magnetism: an introduction*, dans *Magnetism and Synchrotron Radiation*, edited by E. Beaurepaire, F. Scheurer, G. Krill, J.P. Kappler, Springer, 2001, p. 24
- [6] C. Cohen-Tannoudji, J. Dupont-Roc, G. Grynberg, *Processus d'Interaction entre Photons et Atomes*, Inter-Editions / Editions du CNRS, 1996
- [7] S.W. Lovesey, S.P. Collins, *X-Ray Scattering and Absorption by Magnetic Materials*, Oxford University Press, New York, 1996
- [8] V. Galitsky, M. Karnakov, V.I. Kogan, *La mécanique Quantique : problèmes résolus*, Tome II, Grenoble Sciences / EDP Sciences (2003)
- [9] R. Stumm von Bordwehr, *A history of X-ray absorption fine structure*, Ann. Phys. Fr. **14**, 377 (1989)
- [10] W. Greiner, *Classical electrodynamics*, Springer, 1991
- [11] C. Brouder, J.P. Kappler, *Prolegomena to magnetic Circular Dichroism in X-Ray Absorption Spectroscopy*, dans *Magnetism and Synchrotron Radiation*, edited by E. Beaurepaire, B. Carrière, J.P. Kappler, les Editions de Physique (1996), p. 19
- [12] M. Altarelli, P. Saintavit, *Sum Rules of XMCD*, dans *Magnetism and Synchrotron Radiation*, edited by E. Beaurepaire, B. Carrière, J.P. Kappler, les Editions de Physique (1996), p. 65
- [13] P. Gambardella, A. Dallmeyer, K. Maiti, M.C. Malagoli, W. Eberhardt, K. Kern, C. Carbone, Nature **416**, 301 (2002)
- [14] A. Guinier, *X ray diffraction in Crystals, Imperfect Crystals and Amorphous bodies*, edited by W.H. Freeman and co., San Francisco, 1963
- [15] R. Feidenhans'l, *Surface structure determination by X-ray diffraction*, Surf. Sci. Reports **10**, 105 (1989)
- [16] I.K. Robinson, *Crystal truncation rods and surface roughness*, Phys. Rev. B **6**, 3830 (1986)
- [17] G. Renaud, *Oxide surfaces and metal/oxide interfaces studied by grazing incidence X-ray scattering*, Surf. Sci. Reports **32**, 1 (1998)
- [18] H. Stragier, J.O. Cross, J.J. Rehr, L.B. Sorensen, C.E. Boudin, J.C. Woicik, Phys. Rev. Lett **69**, 3064 (1992)

- [19] M.G. Proietti, H. Renevier, J.L. Hodeau, J. Garcia, J.F. Bérrar, P. Wolfers, *Phys. Rev. B* **59**, 5479 (1999)
- [20] H. Renevier, J. Weigelt, S. Andrieu, R. Frahm, *Physica B* **208/209**, 217 (1995)
- [21] H. Renevier, J.L. Hodeau, P. Wolfers, S. Andrieu, J. Wetgelt, R. Frahm, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 2775 (1997)

# Problèmes et exercices

## I. Polarisation et poids des voisins en EXAFS \*

Dans la formule de l'EXAFS, les contributions de tous les voisins n'ont pas le même poids et dépendent de l'angle entre la polarisation linéaire des photons X incidents et le segment atome absorbeur/atome diffuseur, comme :

$$\chi(k) = - \sum_i \frac{N_i}{kR_i^2} A_i(k) e^{-2R_i/\lambda(k)} e^{-2k^2\sigma_i^2} \sin(2kR_i + \varphi_i(k))$$

avec

$$N_i = 3 \sum_{j=1}^N \cos^2 \theta_j^i$$

On se propose d'examiner des échantillons monocristallins, en effectuant des mesures d'EXAFS avec la polarisation dans le plan et hors du plan des couches minces.

**I/** Montrer que dans le cas de la structure cc, le poids  $N_i$  des 1<sup>er</sup> et 2<sup>e</sup> voisins est inchangé quel que soit l'orientation de la polarisation par rapport aux axes cristallographiques.

**II/** Calculer dans le cas d'une structure tétragonale centrée de paramètres  $a$  et  $c$ , la contribution des 1<sup>er</sup> et 2<sup>e</sup> voisins pour une polarisation selon  $\vec{a}$  et pour une polarisation selon  $\vec{c}$ . Comment faut-il procéder lors d'une expérience EXAFS pour tenter de déterminer les paramètres  $a$  et  $c$  ?

## II. EXAFS sur les structures cfc et hcp \*\*

On se propose de comparer les contributions EXAFS pour les structures cfc ou hexagonale. Pour cela on considère un matériau déposé en couche mince monocristalline, dont la structure dans le plan de la surface est hexagonale. On peut construire les deux structures précédentes en partant de ce réseau hexagonal plan et en empilant les plans selon ABAB... pour la structure hexagonale, et ABCABC... pour la structure cfc.

**I/** Donner le rapport  $c/a$  d'une structure hexagonale compacte.

**I/** Donner les contributions au signal EXAFS ( $N_i$ ) des premiers voisins dans le plan et hors du plan pour une polarisation dans le plan et hors du plan dans le cas d'une structure hexagonale compacte (hcp).

**II/** Montrer que les contributions au signal EXAFS des premiers voisins sont identiques pour les deux structures cfc et hcp.

**III/** En réalité, les éléments purs du tableau périodique qui synthétisent la structure hexagonale ne sont jamais compacts ( $c/a$  est toujours légèrement inférieur à 1,63). En utilisant la technique de transformée de Fourier pour remonter aux distances interatomiques, peut-on en pratique remonter aisément à  $c$  et  $a$  ?

**VI/** En conséquence, est-il aisé de distinguer les structures cfc et hc en EXAFS ?

### III. Dichroïsme et moment 4f \*\*

On se place dans le cas des terres rares 4f, donnant une transition 3d-4f. Le niveau d'état final 4f étant localisé, on utilisera les nombres quantiques  $L$ ,  $S$  et  $J$  de l'atome.

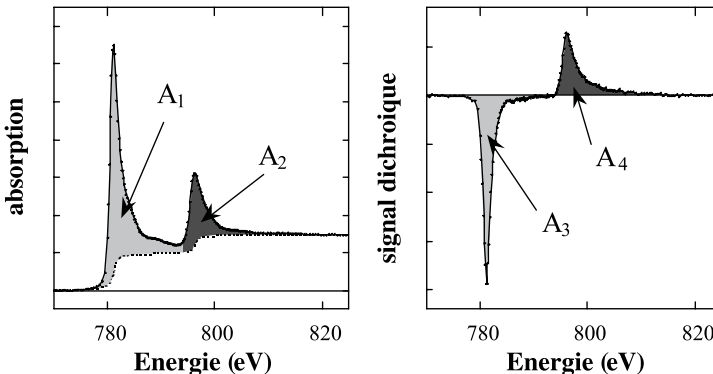
**I/** Donner dans le cas général la règle de somme sur  $\langle S_z \rangle$  en fonction de  $K$ ,  $p$ ,  $r$ ,  $q$  (définis dans le cours) et du rapport  $\langle T_z \rangle / \langle S_z \rangle$ .

**II/** Donner les nombres quantiques  $L$ ,  $S$ ,  $J$  de Gd, calculer  $\langle T_z \rangle$  et  $\langle S_z \rangle$  en fonction de  $\langle M \rangle$ , puis écrire les règles de somme. Que vaut  $\langle L_z \rangle$  ? Discuter.

**III/** Même question avec Tb. Quelle relation existe-t-il entre  $\langle L_z \rangle$  et  $\langle S_z \rangle$  ? Discuter.

### IV. Formes du signal dichroïque et moments orbital et de spin \*

On peut également « voir » les règles de somme comme étant des combinaisons linéaires des aires des pics du signal dichroïque normalisées aux aires de l'absorption isotrope. Nous noterons ces aires  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_3$  et  $A_4$  respectivement, comme indiqué sur la figure suivante, qui montre le cas de la transition 2p-3d du cobalt :



On se place dans le cas des métaux 3d en examinant les transitions 2p-3d.

**I/** Écrire les règles de somme en fonction de ces aires.

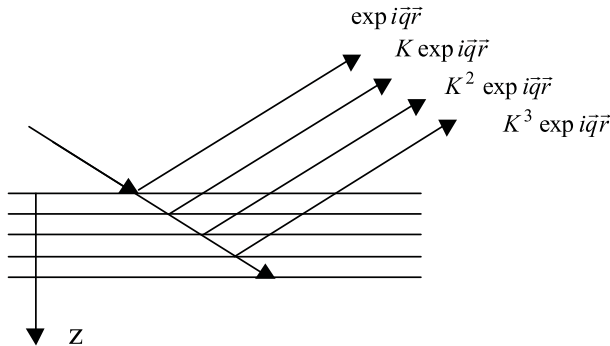
**II/** En considérant  $\langle T_z \rangle = 0$ , que peut-on dire du poids relatif de  $A_3$  et  $A_4$  :

- pour un matériau sans moment orbital ?
- pour un matériau sans moment de spin ?
- pour un matériau où les moments orbital et de spin sont égaux ?

Dessiner schématiquement les spectres dichroïques obtenus.

## V. Diffraction de surface : comparaison RX et électrons <sup>(\*)</sup>

Il est également possible de calculer l'amplitude de diffraction provenant d'un cristal semi-infini délimité par une surface en supposant une atténuation du signal après avoir traversé un plan atomique parallèle à la surface. Nous allons donc utiliser les notations suivantes (avec  $K \leq 1$ ) :



**I/** Montrer que l'on peut écrire l'amplitude diffractée sous la forme (on suppose que chaque plan donne la même contribution de diffraction  $A^{1\text{plan}}$ ) :

$$A(\vec{q}) = A^{1\text{plan}} \sum_{n=0}^{\infty} K^n \exp(iq_z nd)$$

**II/** En déduire l'expression de l'intensité :

$$I(\vec{q}) = \frac{I^{1\text{plan}}}{1 + K^2 - 2K \cos(q_z d)}$$

**III/** Que vaut  $K$  et donc  $I(\vec{q})$  dans le cas du RHEED en incidence très rasante ? Peut-on faire la même hypothèse dans le cas du LEED ?

IV/ Pour rendre compte de la diffraction par des rayons X, que doit-on prendre comme valeur de  $K$ ? Retrouver la formule du cours donnant l'intensité de diffraction.

V/ Finalement, parmi les techniques LEED, RHEED et diffraction de rayons X de surface, lesquelles se ressemblent?

## VI. Diffraction de surface et extinction \*\*\*

On considère un matériau monocristallin cubique centré constitué d'un seul élément chimique qu'on examine en diffraction de surface. La surface est orientée selon (001) et on définit l'axe  $z$  perpendiculaire à la surface. Soit  $a$  le paramètre de la maille cc et  $f$  le facteur de diffusion de l'atome. On définit les vecteurs du réseau réciproque dans le plan par  $\vec{G}_{//} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^*$ .

I/ Montrer que si  $h + k$  est pair, l'intensité diffusée s'écrit (notation du cours) :

$$\begin{aligned} I(\vec{q}) &= \frac{|F(\vec{q})|^2}{a^4} \sum_{\vec{G}_{//}} \delta(\vec{G}_{//} - \vec{q}_{//}) \frac{1}{4 \sin^2(q_z a/2)} \\ &= \frac{1}{a^4} \frac{|f|^2}{4 \sin^2(q_z a/4)} \sum_{\vec{G}_{//}} \delta(\vec{G}_{//} - \vec{q}_{//}) \end{aligned}$$

II/ Montrer que lorsque  $h + k$  est impair, cette intensité devient :

$$I(\vec{q}) = \frac{1}{a^4} \frac{|f|^2}{4 \cos^2(q_z a/4)} \sum_{\vec{G}_{//}} \delta(\vec{G}_{//} - \vec{q}_{//})$$

III/ Donner l'allure du réseau réciproque dans le plan  $(q_{//}, q_z)$  (comme sur la figure 4.1) en indiquant les raies à  $h + k$  pair et à  $h + k$  impair.

IV/ Que deviennent alors pour ce cristal semi-infini les extinctions obtenues dans le cas d'un cristal infini?

## VII. Diffraction de surface et oscillations d'intensité en cours de croissance \*\*\*

On considère un matériau constitué d'un empilement de plans identiques. On note  $d$  la distance entre plans, et  $F_1(\vec{q})$  le facteur de structure d'un plan atomique. On choisit l'axe  $z$  normal à la surface, et on considère qu'il n'y a pas de relaxation près de la surface ( $d_s = d$ ).

I/ On considère que la surface se termine par un plan infini. En supposant un cristal parfait à l'infini, montrer que l'on peut alors écrire l'amplitude de



diffusion comme (notation du cours) :

$$A(\vec{q}) = K(\vec{q}) \sum_{n \rightarrow -\infty}^{+\infty} h(nd) \exp(iq_z nd) = K(\vec{q}) \frac{i \cdot \exp(-iq_z d/2)}{2 \sin(q_z d/2)}$$

avec

$$K(\vec{q}) = \frac{F(\vec{q})}{ab} \sum_{G_{//}} \delta(\vec{G}_{//} - \vec{q}_{//})$$

où  $h(z)$  est la fonction de Heavyside (c'est une façon plus simple de démontrer la formule (4.9) mais on considère ici d'entrée que le cristal est parfait et infini).

**II/** On considère cette fois que le plan de surface est constitué d'une fraction de plan notée  $\theta$ , aussi appelée recouvrement. Montrer que l'amplitude et par suite l'intensité diffractée peuvent alors s'écrire comme :

$$A(\vec{q}) = K(\vec{q}) \left[ \frac{i \cdot \exp(-iq_z d/2)}{2 \sin(q_z d/2)} + \theta \exp(-iq_z d) \right]$$

$$I(\vec{q}) = |K(\vec{q})|^2 \left[ \frac{1}{4 \sin^2(q_z d/2)} - \theta(1 - \theta) \right]$$

**III/** On fait maintenant croître le matériau plan par plan, et on suit en temps réel l'évolution de  $I(\vec{q})$ . Que verra-t-on ? Quel  $q_z$  vaut-il mieux choisir ?

## VIII. Facteur de diffusion anormal \*\*

On considère un électron autour d'un noyau soumis à un champ électrique  $\vec{\varepsilon} \cdot E_0 \exp(i\omega t)$  généré par un photon incident,  $\vec{\varepsilon}$  étant un vecteur unitaire définissant la polarisation du photon. On assimile l'électron à un oscillateur subissant une force de rappel  $-kx$  et un terme d'amortissement  $-\alpha dx/dt$  lorsqu'on le sort de sa trajectoire.

**I/** Montrer que le mouvement de l'électron est régit par l'équation :

$$\frac{d^2 x}{dt^2} + \frac{1}{\tau} \frac{dx}{dt} + \omega_0^2 x = -\frac{eE_0}{m} e^{i\omega t}$$

où  $\tau$  et  $\omega_0$  sont des constantes à définir en fonction de  $m$ ,  $k$ ,  $\alpha$  et  $e$ .

**II/** En déduire le moment dipolaire induit :

$$p(t) = \frac{e^2 E_0}{m(\omega^2 - \omega_0^2 + i\frac{\omega}{\tau})} e^{i\omega t}$$

**III/** En utilisant l'expression (1.2) donnant le champ rayonné en fonction de l'accélération, en déduire l'expression du champ rayonné par le dipôle à grande distance et en régime permanent pour un électron non relativiste :

$$\left\| \vec{E}_{\text{ray}} \right\| = \frac{\omega^2 p}{4\pi \varepsilon_0 c^2 r} g(\theta, \varphi)$$

où  $g(\theta, \varphi)$  est une fonction géométrique qui tient compte de la polarisation du rayonnement incident et de la direction de diffusion du rayonnement. On la supposera égale à l'unité par la suite.

**IV/** En considérant le modèle simple de diffusion exposé dans le cours, en déduire que le facteur de diffusion s'écrit alors sous la forme :

$$f = r_0 \cdot \frac{\omega^2}{\omega^2 - \omega_0^2 + i \frac{\omega}{\tau}}$$

où  $r_0$  est le facteur de diffusion Thomson.

**V/** En déduire que le facteur de diffusion de cet électron autour du noyau peut s'écrire sous la forme  $f = r_0 + f' + i f''$  avec :

$$f' = r_0 \frac{\omega_0^2 (\omega^2 - \omega_0^2) - \frac{\omega^2}{\tau^2}}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + \frac{\omega^2}{\tau^2}} \quad \text{et} \quad f'' = r_0 \frac{\frac{\omega^3}{\tau}}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + \frac{\omega^2}{\tau^2}}$$

Étudier ces fonctions et montrer que  $f'$  et  $f''$  deviennent grands pour  $\omega = \omega_0$ .

**VI/** Que dire de la diffusion obtenue dans ce modèle d'une part à basse énergie et d'autre part à haute énergie ? Faut-il négliger ces termes par rapport à la diffusion Thomson lorsqu'on est loin de la résonance ?

## IX. Diffraction anormale \*\*

**I/** Montrer que pour un rayonnement incident de longueur d'onde proche d'un seuil d'absorption le facteur de structure d'un cristal peut s'écrire sous la forme :

$$F_0(\vec{q}, E) = \sum_{\text{atome } j} (f_0(\vec{q}) + f'(E) + i f''(E)) \cdot \exp(i \vec{q} \cdot \vec{r}_j)$$

**II/** Supposant que ce cristal comporte un seul type d'atome anormal (proche de son seuil d'absorption) mais disposé dans deux sites cristallographiques différents, montrer que le facteur de structure peut s'écrire comme une combinaison linéaire de facteurs de diffusion atomique pondérés par une somme sur l'ensemble des sites cristallographiques équivalents. En déduire qu'en mesurant plusieurs raies de diffraction il est possible, en résolvant un système d'équations linéaires, de déterminer les facteurs de diffusion atomiques individuels pour tous les atomes.

**III/** Est-il possible d'envisager des cas où un seul des sites anormaux contribue à certaines réflexions ?

**IV/** Pourquoi dit-on que la diffraction anormale peut permettre de combiner sélectivité chimique et sélectivité spatiale ?

## X. DAFS pour une structure centrosymétrique \*\*\*

Comme dans l'exercice précédent, on considère un matériau d'un élément chimique unique A dont les atomes sont situés dans deux sites cristallographiques non équivalents dans la structure. On s'intéresse maintenant à la partie structure fine du facteur de diffusion anormale.

I/ Montrer comme à la question II de l'exercice précédent que le facteur de structure s'écrit alors, en prenant en compte ces effets, comme :

$$F(\vec{q}, E) = f_1 \sum_{\substack{\text{atomes } j \\ \text{site 1}}} \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}_j) + f_2 \sum_{\substack{\text{atomes } j \\ \text{site 2}}} \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}_j)$$

avec

$$f_n = f_{0A} + f'_{OA} + i f''_{OA} + \Delta f''_{OA} \chi_n \quad \text{où } n = 1, 2$$

II/ Montrer qu'on peut alors écrire ce facteur de structure sous la forme :

$$F(\vec{q}, E) = F_0(\vec{q}, E) + \Delta f''_{OA} \sum_{\text{atomes } j} \chi_j \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}_j)$$

où  $F_0(\vec{q}, E)$  est le facteur de structure de diffusion anormale de l'atome A sans voisin.

III/ Montrer, en reprenant les notations du cours, qu'on peut aussi écrire cette expression sous la forme plus générale (il peut y avoir plus de deux sites inéquivalents pour A) :

$$F(\vec{q}, E) = F_0(\vec{q}, E) + \alpha_A \Delta f''_{OA} \chi_{\vec{q}}(E)$$

IV/ Pour une structure centrosymétrique,  $F(-h, -k, -l) = F(h, k, l)$ . Justifier alors l'expression  $\alpha_{Aj}(\vec{q}) = c_{Aj} \cos(\vec{q} \cdot \vec{r}_{Aj}) \exp(-m_{Aj} q^2)$  (avec la correction de Debye-Waller).

V/ Montrer que dans ce cas, toujours avec les notations du cours, on obtient :

$$\chi_{\vec{q}}(k) = \sum_j \sum_{\Gamma} w_{Aj}(\vec{q}) \cdot \cos(\varphi_{Aj}) \cdot C_{Aj}^{\Gamma} \sin[2kR_{Aj}^{\Gamma} + \delta_{Aj}^{\Gamma}(k) + \varphi_0(\vec{q}, k) - \frac{\pi}{2}]$$



Cinquième partie

Adsorption sur une surface



NOUS ALLONS MAINTENANT NOUS INTÉRESSER à la description d'une surface en présence d'une vapeur. Certaines molécules de la vapeur tombent sur la surface avec une certaine fréquence. Elles peuvent alors soit être réfléchies élastiquement, soit perdre de l'énergie et être simplement diffusées par la surface, soit perdre assez d'énergie pour être capturées par la surface et rester collées sur la surface du cristal. Ce collage n'est pas statique, les molécules pouvant, une fois collées sur la surface, osciller, diffuser sur la surface, être émises de nouveau vers la vapeur ou être incorporées au cristal. Dans ce chapitre, nous nous intéresserons tour à tour aux différents types d'interaction particule/surface, puis aux paramètres permettant de décrire l'équilibre entre la surface d'un cristal et sa vapeur avant de considérer le cas où règne une sous- ou sursaturation induisant l'adsorption ou la croissance cristalline d'une phase étrangère sur la surface exposée.





# Chapitre 1

## Classification des interactions adsorbat/surface

### 1.1 Description qualitative : coefficient de collage, physisorption, chimisorption

Plaçons-nous dans la situation où un atome est dans le vide et se dirige vers la surface. Quand il arrive près de la surface, plusieurs phénomènes peuvent se produire : soit il peut subir un choc élastique sur la surface et repartir, soit il peut être capté par la surface et y rester. On parle alors d'adsorption et les atomes adsorbés sont appelés ad-atomes. Si on considère un flux d'atomes venant du vide vers la surface, les deux processus peuvent avoir lieu : une partie du flux est réfléchi, et une autre partie est adsorbée. On définit alors le coefficient de collage comme le rapport du flux adsorbé divisé par le flux incident total.

L'interaction particules/surface peut être décrite par un potentiel constitué de deux contributions, une contribution attractive pouvant avoir plusieurs origines (dipolaires, ioniques...) et une contribution répulsive due au recouvrement des orbitales atomiques de la particule et du substrat. Le potentiel a donc la forme générale présentée à la figure 1.1.

L'atome incident peut donc être piégé par le potentiel de surface. On considère alors deux cas d'école selon qu'il existe ou pas de transfert électronique entre la surface et l'atome adsorbé. Lorsqu'il n'y a pas de transfert on parle de physisorption ; lorsqu'il y a transfert on parle de chimisorption. Dans le cas de la chimisorption, la liaison chimique entre l'ad-atome et la surface correspond à un état plus lié que dans le cas de la physisorption. Le potentiel représenté sur la figure 1.2 correspond à un cas où il y a physisorption, puis chimisorption.

La chimisorption provoque une liaison plus forte avec l'ad-atome, si bien que la distance entre l'ad-atome et la surface est plus petite que dans le cas

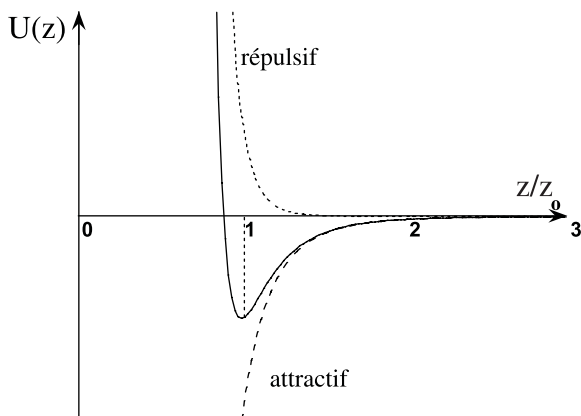


FIG. 1.1 – Allure générale du potentiel à l'approche d'une surface (située en  $z = z_0$ ).

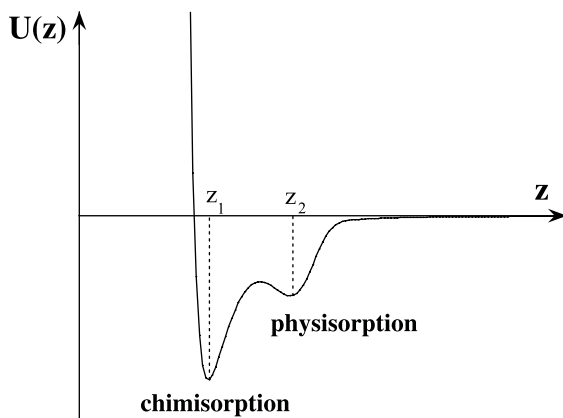


FIG. 1.2 – Autre forme de potentiel en présence de deux états de sorption (physisorption et chimisorption).

de la physisorption. On distingue différents degrés dans le processus de chimisorption. On parle de couplage faible entre l'adsorbât et la surface quand les états électroniques des deux entités ne sont pas perturbés par la présence de l'autre. On parle de couplage fort dans le cas contraire (apparition d'états liants et anti-liants).

Enfin, un dernier aspect concerne l'adsorption de molécules à la surface. Il peut y avoir adsorption de la molécule sans dissociation ou avec dissociation. On parle alors d'état précurseur à la dissociation. Les deux situations sont schématisées par les potentiels de surface sur la figure 1.3.

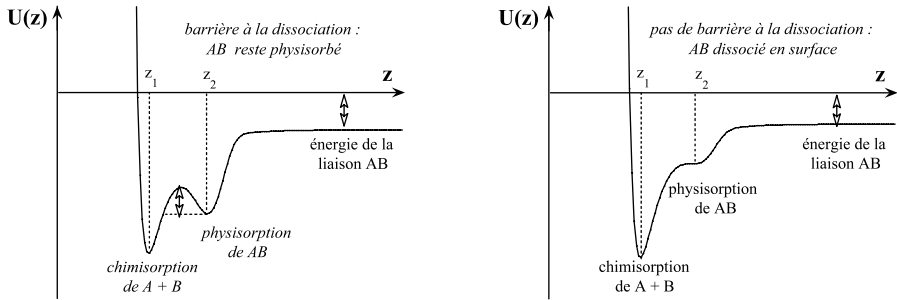


FIG. 1.3 – Allure générale des potentiels en présence ou non de dissociation de surface. À gauche la barrière de dissociation est supposée assez forte pour que la molécule AB reste physisorbée. À droite, il n’y a pas de barrière de dissociation et la molécule se dissocie avant chimisorption.

## 1.2 Formalisme de la physisorption

### 1.2.1 Attraction de Van der Waals entre dipôles

La physisorption est décrite en considérant un potentiel d’attraction de Van der Waals en  $1/r^6$ . Pour cela, on considère que les atomes qui s’attirent portent un moment dipolaire<sup>1</sup> que l’on notera  $\vec{p}$  (il suffit pour cela que le barycentre des charges électroniques ne coïncide pas avec le barycentre des charges positives situées dans le noyau). L’énergie potentielle d’un dipôle plongé dans un champ extérieur créé par l’autre dipôle élémentaire s’écrit (les deux dipôles étant dans le vide) :

$$U_p = -\vec{p} \cdot \vec{E} = \frac{2pp'}{4\pi\epsilon_0 r^3} \quad (1.1)$$

où  $\epsilon_0$  est la constante diélectrique du vide. L’interaction dipôle/dipôle varie donc en  $1/r^3$  où  $r$  est la distance entre les dipôles. En fait, en moyenne, les barycentres des charges positives et négatives coïncident ce qui implique que les valeurs moyennes de  $p$  et  $p'$  sont nulles. Il ne devrait donc pas y avoir interaction dipolaire au premier ordre. Au second ordre, les écarts quadratiques moyens  $\langle p^2 \rangle$  et  $\langle p'^2 \rangle$  ne sont pas nuls, ce qui permet d’obtenir le terme du deuxième ordre de l’énergie d’interaction qui lui est en  $1/r^6$ . On trouvera des démonstrations plus rigoureuses en considérant les atomes comme des oscillateurs harmoniques dans les ouvrages traitant de mécanique quantique.

Le terme de répulsion est par contre mal connu. On l’écrit sous la forme  $1/r^n$ , où la puissance  $n$  est ajustée pour rendre compte des expériences<sup>2</sup>. On aboutit finalement au potentiel dit de Lennard-Jones en ajoutant les deux

<sup>1</sup>Notons que le potentiel de Van der Waals peut être justifié en mécanique quantique mais pas en mécanique classique sauf dans le cas des dipôles induits.

<sup>2</sup>Généralement pour les solides  $n = 12$ , mais pour les gaz rares  $9 < n < 12$ .

contributions précédentes, soit :

$$U(z) = \left[ \left( \frac{B_1}{r} \right)^{12} - \left( \frac{B_2}{r} \right)^6 \right] \quad (1.2)$$

où  $B_1$  et  $B_2$  sont deux constantes ajustables. En réalité, la mécanique quantique nous permet, dans le modèle des liaisons fortes, d'estimer ce terme de répulsion en calculant les intégrales de transfert et l'énergie de cohésion du cristal. Cette énergie de répulsion s'exprime alors comme :

$$U_{\text{rep}}(r) = ZC \exp(-qr) \quad (1.3)$$

où  $Z$  est le nombre de premiers voisins (la contribution des seconds voisins étant négligée) et  $C$  une constante ajustable.

## 1.2.2 Attraction Van der Waals par une surface

Si l'interaction entre deux dipôles peut être décrite par une interaction Van der Waals en  $r^{-6}$ , il n'est pas de même pour l'interaction entre un dipôle et une surface. Plus précisément, l'interaction entre un dipôle et la surface d'un cristal résulte de l'interaction entre le dipôle considéré et l'ensemble des atomes du cristal. Si l'interaction entre la particule adsorbée et les atomes du cristal peut être représentée par une interaction de type Van der Waals entre dipôles induits, l'interaction totale est donc une somme d'interactions de paires dont la résultante doit dépendre de la distance  $z$  entre la molécule et la surface. Plutôt que d'effectuer une telle somme (voir exercice VIII) nous procéderons ici de façon différente en utilisant le concept de force image. En effet, comme en électrostatique, l'interaction entre une charge  $q$  et la surface d'un milieu semi-infini (de fonction diélectrique  $\varepsilon$ ) peut être modélisée par l'interaction (dans le vide) entre une charge et son image électrique  $q' = \frac{1-\varepsilon}{1+\varepsilon}q$  à travers la surface (voir figure 1.4). Pour un milieu parfaitement métallique  $q' = q$ .

Considérant, par souci de simplification, un milieu métallique ( $q = q'$ ), l'énergie d'interaction entre le dipôle et son image s'obtient en ajoutant les énergies d'interaction entre toutes les charges, soit :

$$U_{\text{attr}}(z) = \frac{q^2}{4\pi\varepsilon_0} \left[ -\frac{1}{2z} - \frac{1}{2z} + \frac{1}{2z+a} + \frac{1}{2z-a} \right]$$

Effectuant alors un développement limité en  $a/z$  de cette expression, on trouve que le plus petit ordre non nul est :

$$U_{\text{attr}}(z) \approx \frac{1}{4} \frac{q^2}{4\pi\varepsilon_0} \frac{a^2}{z^3}$$

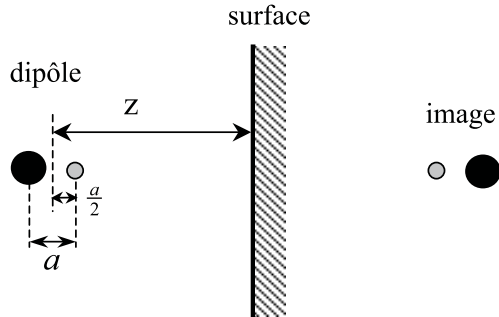


FIG. 1.4 – Dipôle constitué d’une charge positive  $+q$  (cercle noir) et d’une charge négative  $-q$  (cercle gris) distantes de  $a$  et son image à travers la surface.

Ainsi le potentiel d’attraction entre un dipôle et une surface varie en  $z^{-3}$  (où  $z$  est la distance à la surface) au lieu de  $r^{-6}$  entre deux dipôles séparés de la distance  $r$ <sup>3</sup>.

### 1.2.3 Interaction atome surface : généralisation

Considérons de façon plus générale, l’interaction entre un atome et un solide semi-infini espacés de la distance  $d$ . À cette fin, nous noterons  $\Phi(a)$  le potentiel d’interaction entre deux atomes situés à la distance  $a$ . Il est alors possible de calculer par une première sommation le potentiel entre un atome et un plan situé à la distance  $z$ , puis par une deuxième sommation de calculer l’énergie d’interaction entre l’atome et un empilement de plans (figure 1.5).

Dans le cas d’un matériau isotrope et continu où les sommes peuvent être remplacées par des intégrales, on trouve simplement :

$$\Phi_{\text{plan}} = 2\pi n \int_{z=d}^{\infty} \int_{a=z}^{\infty} \Phi(a) a da dz$$

Utilisant un potentiel de Lennard-Jones on trouve alors que l’énergie d’attraction varie en  $d^{-3}$  et l’énergie de répulsion en  $d^{-9}$  (voir exercice VIII).

## 1.3 Formalisme de la chimisorption

Le formalisme de la chimisorption n’est pas complet, en ce sens qu’il est difficile de donner une approche générale permettant de décrire tous

<sup>3</sup>Le même résultat, c’est-à-dire une dépendance en  $z^{-3}$ , peut être trouvé de façon différente en intégrant l’interaction dipôle-dipôle sur tout le matériau (voir exercice VIII). Par ailleurs, comme les électrons « sortent » du métal (voir structure électronique) la surface de référence n’est pas exactement la surface physique du cristal. De ce fait, on écrit plutôt  $U(z) \approx 1/(z - z_0)^3$  où  $z_0$  est de l’ordre d’une demi-longueur atomique.

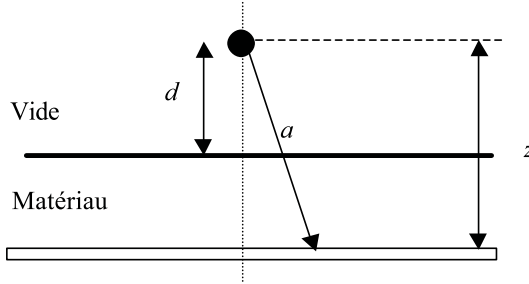


FIG. 1.5 – Notations utilisées pour le calcul de l'interaction entre un atome et la surface d'un solide semi-infini. L'atome est à la distance  $d$  de la surface. On commence par calculer l'interaction entre l'atome et une tranche de matériau située à la distance  $z$ , puis on intègre le résultat en variant  $z$  entre  $d$  et  $\infty$ .

les phénomènes. On distingue en général deux types de couplage entre la particule adsorbée et la surface appelée couplage faible et couplage fort. Dans le cas du couplage faible, le potentiel d'interaction peut être calculé à partir des théories usuelles permettant de décrire l'énergie de cohésion de certains matériaux. Dans le cas du couplage fort, il est nécessaire de traiter au cas par cas en appliquant la mécanique quantique. Nous nous contenterons de donner quelques indications sur le couplage faible.

Un exemple classique de couplage faible est l'attraction d'un ion par un cristal ionique, l'énergie d'attraction de l'ion vers la surface du cristal ionique étant essentiellement due à l'attraction coulombienne. Comme précédemment, l'énergie d'interaction coulombienne entre deux ions ne s'écrit pas de la même façon que l'énergie d'interaction entre un ion et une surface. Rappelons que dans le cas d'un cristal ionique, la partie attractive de l'énergie de cohésion est calculée en sommant toutes les interactions coulombiennes au sein du matériau. Cependant, du fait de l'alternance de charges positives et négatives, le calcul n'est pas simple (ou plus exactement il n'est pas simple d'écrire la partie attractive de l'énergie sous la forme d'une somme convergant rapidement). Il existe pour cela des méthodes de calcul telles que la méthode d'Evjen basée sur la division, par la pensée, du cristal en groupes d'ions portant une charge globale neutre. On parvient ainsi à exprimer la partie attractive du potentiel global à l'aide d'une seule constante appelée constante de Madelung et généralement notée  $\alpha$ , cette constante ne dépendant que de la structure du réseau :

$$U_{\text{attr}} = -\frac{\alpha q^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \quad (1.4)$$

où  $r_0$  est la distance entre premiers voisins dans le cristal. L'énergie de répulsion en puissance peut s'écrire :

$$U_{\text{rep}} = ZA.r_0^{-p} \quad \text{où } Z \text{ est le nombre de premiers voisins et } 9 \leq p \leq 13$$

Le potentiel total s'exprime donc sous la forme :

$$U = -\frac{\alpha q^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} + ZAr_0^{-p} \quad (1.5)$$

Dans le cas de l'interaction entre un ion et une surface, il est comme précédemment nécessaire de reprendre le calcul de l'interaction entre un ion situé à la distance  $z$  de la surface et tous les ions constituant le cristal semi-infini. Il faut pour cela, comme dans le cas du calcul de l'énergie de cohésion, utiliser une technique de calcul assurant une convergence rapide du résultat. Le résultat dépendra donc de l'arrangement des ions dans la surface et dans les couches sous-jacentes (voir exercice VIII). Dans le cas d'un ion situé à la distance  $z$  au-dessus de la surface (001) d'un cristal ionique de structure NaCl<sup>4</sup>, on obtient par une telle sommation le potentiel attractif suivant [1] :

$$U(z) = \pm \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{8}{a\sqrt{2} \left(1 - e^{-\pi\sqrt{2}}\right)} e^{-\pi\sqrt{2}z/a} \quad (1.6)$$

où  $a$  est le paramètre du cristal cubique et le signe positif étant valable lorsque la charge de l'ion situé à la distance  $z$  de la surface fait face à une charge de même signe. Ce potentiel d'attraction est en fait un potentiel à courte portée puisque lorsque la distance de l'ion à la surface est doublée, le potentiel chute d'un facteur  $e^{-\pi/\sqrt{2}} \approx 10^{-2}$  !

Dans le cas d'une surface métallique, l'énergie d'attraction s'écrit dans l'approximation des liaisons fortes en fonction de  $\sqrt{Z}$  où  $Z$  est le nombre de premiers voisins qui vient du fait que l'énergie de cohésion dépend de  $\sqrt{Z}$  et non de  $Z$ . On a ainsi :

$$U_{\text{attr}}(r) = -\sqrt{Z}B \exp(-qr) \quad (1.7)$$

D'autre part, le recouvrement des orbitales conduit à l'énergie de répulsion du type :

$$U_{\text{rep}}(r) = ZA \exp(-pr) \quad (1.8)$$

d'où le potentiel total :

$$U(r) = -\sqrt{Z}Be^{-qr} + ZAe^{-pr} \quad (1.9)$$

Une fois de plus, ce potentiel d'attraction n'est pas celui existant entre un atome et la surface métallique. Nous avons notamment vu comment la partie attractive de l'interaction variait en  $1/z^3$  lors de l'interaction entre un dipôle (formé d'un ion positif et d'un ion négatif) et une surface métallique.

Le cas des semi-conducteurs est le cas typique de couplage fort, avec hybridation des fonctions d'onde de chaque élément conduisant à de nouvelles configurations de fonction d'onde (hybridation  $sp^3$  par exemple). Il n'y a donc pas de formalisme général, puisque tout dépend du type d'hybridation.

Notons que dans tous les cas de figure, on peut aller au-delà de ces potentiels simples à deux corps et utiliser des potentiels à  $N$  corps.

<sup>4</sup>Une telle couche est formée d'ions positif et d'ions négatifs alternés.

## 1.4 Physisorption ou chimisorption ?

La physisorption intervient pour des molécules ou des atomes qui interagissent peu, c'est-à-dire pour des espèces chimiques ayant leur couche externe saturée en électrons. C'est évidemment le cas des gaz rares. Dans la majeure partie des autres cas, pour des atomes seuls, ce sont des phénomènes de chimisorption qui se produisent. Dans le cas des molécules, les deux situations, physisorption et chimisorption, peuvent se produire selon la température du substrat. Néanmoins, il y a généralement chimisorption, même si la molécule n'est pas dissociée. C'est par exemple le cas de CO sur des surfaces dont l'enthalpie d'oxydation est grande. À basse température, il est chimisorbé mais la molécule n'est pas dissociée. En augmentant la température, la molécule de CO est dissociée pour créer des liaisons O, atomes de surface. Cette température de dissociation peut varier fortement en fonction du support.



# Chapitre 2

## La référence : le cristal en équilibre avec sa vapeur

L'équilibre entre deux phases infinies est défini par l'égalité de leurs variables intensives telles que la température (équilibre thermique), la pression (équilibre mécanique) et le potentiel chimique (équilibre chimique). Dans un premier temps, nous considérerons l'équilibre chimique entre une vapeur et un cristal monoatomique (figure 2.1). À cette fin, nous considérerons un corps solide (monoatomique) en équilibre avec sa vapeur. La vapeur sera assimilée à un gaz parfait de  $N$  molécules monoatomiques de masse  $m$ . Le solide sera représenté par un modèle d'Einstein où l'on suppose que chacun des  $N_s$  atomes constituant le solide peut être considéré comme un oscillateur harmonique à trois dimensions vibrant à la fréquence  $\nu$  indépendamment des autres oscillateurs. L'énergie d'une particule de vapeur est donc purement translationnelle et s'écrit  $\varepsilon = p^2/2m$  alors que l'énergie d'un oscillateur s'écrit :  $\varepsilon_{n_1, n_2, n_3} = (n_1 + n_2 + n_3 + 3/2) h\nu$  où  $n_i \geq 0$  sont des nombres quantiques. La pression de vapeur lorsqu'il y a équilibre entre le solide et sa vapeur est

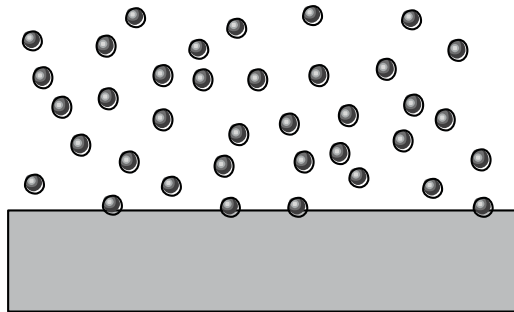


FIG. 2.1 – Cristal en présence d'une vapeur.

alors simplement calculée en égalisant les potentiels chimiques de chacune des deux phases. Nous commencerons donc par établir le potentiel chimique des deux phases en présence.

## 2.1 Potentiel chimique d'un gaz monoatomique parfait

Nous supposerons le gaz parfait, c'est-à-dire que les particules (indiscernables) n'interagissent pas et obéissent à la statistique de Maxwell-Boltzman. La fonction de partition de ce gaz peut donc s'écrire sous la forme :

$$Z^{\text{gaz}} = z^N / N! \quad \text{où} \quad z = \frac{1}{h^3} \iiint \iiint e^{-\varepsilon/kT} d^3x d^3p$$

$z$  est la fonction de partition à une particule et  $x_i$  et  $p_i$  les coordonnées généralisées (de position et d'impulsion respectivement). Le résultat classique obtenu pour un gaz parfait monoatomique pour lequel l'énergie est purement translationnelle<sup>1</sup> ( $\varepsilon = p^2/2m$ ) est :

$$Z^{\text{gaz}} = \frac{1}{N!} \left( \frac{V}{h^3} \right)^N (2\pi mkT)^{3N/2} \quad (2.1)$$

où  $V$  est le volume occupé par le gaz. Le calcul de l'énergie libre  $F^{\text{gaz}} = -kT \ln Z^{\text{gaz}}$  permet ainsi de définir le potentiel chimique du gaz parfait monoatomique :

$$\mu^{\text{gaz}} = \left. \frac{\partial F^{\text{gaz}}}{\partial N} \right|_{T,V} = -kT \ln \left[ \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \frac{V}{N} \right] \quad (2.2)$$

Notons que pour un gaz non parfait, la fonction de partition à une particule peut s'écrire sous la forme  $z^{\text{gaz}} = z f^{\text{gaz}}$  où  $f^{\text{gaz}}$  contient tous les termes d'énergie potentielle d'interaction entre particules du gaz. Dans ce cas la formule précédente peut s'écrire<sup>2</sup> :

$$\mu^{\text{gaz}} = \left. \frac{\partial F^{\text{gaz}}}{\partial N} \right|_{T,V} = -kT \ln \left[ \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \frac{V}{N} f^{\text{gaz}} \right] \quad (2.3)$$

<sup>1</sup>Rappelons en effet (i) que pour un gaz réel il faut tenir compte d'un terme énergétique supplémentaire dû aux interactions entre particules, (ii) que dans le cas de gaz polyatomiques doivent également être introduits des termes énergétiques supplémentaires liés aux mouvements de rotation et de vibration de la molécule.

<sup>2</sup>Plus exactement, pour  $\varepsilon = \sum_i p_i^2/2m + U_{\text{pot}}(x)$  la fonction de partition devient :

$$Z^{\text{gaz}} = \frac{1}{N!} (2\pi mkT/h^2)^{3N/2} \iiint \iiint e^{-U_{\text{pot}}/kT} d^{3N}x$$

## 2.2 Potentiel chimique d'un cristal d'Einstein

Le modèle du solide d'Einstein [2] permet de calculer la fonction de partition d'un solide monoatomique pour des températures supérieures à la température d'Einstein du solide  $T > T_E = h\nu/k$ . Dans ce cas, les  $N_c$  particules du cristal étant discernables, la fonction de partition du solide s'écrit :

$$Z^{\text{crist}} = z^{N_c} \quad \text{où} \quad z = \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \sum_{n_3=0}^{\infty} \exp \left[ - \left( n_1 + n_2 + n_3 + \frac{3}{2} \right) \frac{h\nu}{kT} + \frac{\Phi}{kT} \right]$$

où  $z$  est la fonction de partition à une particule du cristal et où on a introduit une quantité  $\Phi$  décrivant la différence entre l'énergie potentielle d'un atome dans le gaz et l'énergie potentielle d'un atome dans un site du cristal. Plus précisément,  $\Phi$  représente le travail nécessaire pour extraire un atome d'un site cristallin et l'envoyer dans la vapeur. La sommation faite (simple suite géométrique), on obtient :

$$F = -kT \ln(Z^{\text{crist}}) = -N_c kT \left[ \frac{\Phi}{kT} - 3 \ln \left( 2sh \frac{h\nu}{2kT} \right) \right] \quad (2.4)$$

Le potentiel chimique<sup>3</sup> du cristal devient alors :

$$\mu^{\text{crist}} = \left. \frac{\partial F^{\text{crist}}}{\partial N_c} \right|_{T,V} = -kT \left[ \frac{\Phi}{kT} - 3 \ln \left( 2sh \frac{h\nu}{2kT} \right) \right] \quad (2.5)$$

## 2.3 Pression de vapeur saturante, sur- et sous-saturation

L'égalité des deux potentiels chimiques (2.3) et (2.5) conduit (en considérant le gaz parfait, d'où  $N^{\text{gaz}} = P_{\infty} V/kT$  et  $f_{\text{gaz}} = 1$  car il n'y a pas d'interaction) à l'égalité :

$$P_{\infty} = kT \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} e^{-\Phi/kT} \left( 2sh \frac{h\nu}{2kT} \right)^3 \quad (2.6)$$

décrivant la pression de vapeur  $P_{\infty}$  du cristal infini en équilibre avec sa vapeur. Notons que dans le cas des hautes températures<sup>4</sup>  $T \gg T_E$ , l'expression

<sup>3</sup>Noter que l'énergie interne du cristal d'Einstein  $U = \partial \ln Z / \partial (kT)$  devient :

$$U = \frac{3}{2} N_c h\nu + \frac{3N_c h\nu}{\exp(h\nu/kT) - 1}$$

où le premier terme représente l'énergie interne à température nulle. À cette température, tous les atomes sont sur le niveau fondamental d'énergie  $\varepsilon = 3/2 h\nu$ .

<sup>4</sup>Pour la plupart des solides, la température d'Einstein est de l'ordre de 100 K exception faite du béryllium et du diamant (matériaux rigides mais de masse atomique légère) où elle est supérieure à 1000 K.

précédente devient après développement du sinus hyperbolique :

$$P_\infty \approx \frac{(2\pi m)^{3/2}}{(kT)^{1/2}} \nu^3 e^{-\Phi/kT} \quad (2.7)$$

On peut à partir de cette expression définir l'écart à l'équilibre entre le cristal et sa vapeur par :

$$\Delta\mu = \mu^{\text{gaz}} - \mu^{\text{crist}} = kT \ln \frac{P}{P_\infty} \quad (2.8)$$

Lorsque  $\Delta\mu > 0$  la vapeur est sur-saturée (des atomes de la vapeur vont se condenser sur le cristal), lorsque  $\Delta\mu < 0$  la vapeur est sous-saturée et des atomes du cristal passent dans la vapeur. Lorsque  $\Delta\mu = 0$ ,  $P = P_\infty$  et le cristal est en équilibre avec sa vapeur. Nous reviendrons sur ces notions dans la partie sur la croissance cristalline (partie 6).

## 2.4 Modèle proches voisins et notion de pas répétable

Dans l'expression (2.7) apparaît  $\Phi$ , la différence d'énergie potentielle entre un atome de la vapeur et un atome du cristal supposé représentatif de tous les sites cristallins. En fait, les échanges entre le cristal et la vapeur s'effectuent bien évidemment par la surface, or tous les sites de surface ne sont pas équivalents. Considérons par exemple une face F (100) d'un cristal de Kossel [3] où les atomes sont représentés par des petits cubes.

Nous supposons que l'énergie de cohésion du cristal provient uniquement des liaisons entre atomes proches voisins. Chaque atome du cristal a six proches voisins, l'énergie nécessaire pour rompre ces six liaisons est donc  $\Phi = 3\varphi$  où  $\varphi$  est l'énergie nécessaire pour rompre une liaison (à température nulle) et où on a introduit un facteur  $1/2$  pour tenir compte du fait que chaque liaison est partagée par deux atomes. À la surface les choses sont plus compliquées car il existe cinq types de sites selon leur nombre de liaisons coupées (figure 2.2) : site A sur la surface lisse (cinq liaisons coupées), site B le

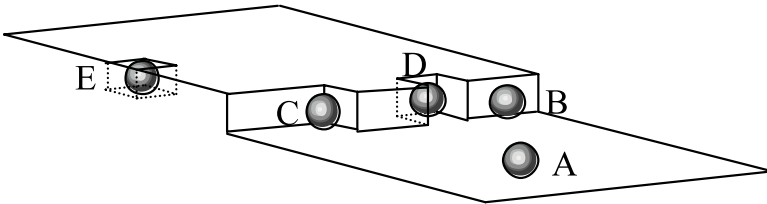


FIG. 2.2 – Différents types de sites associés à une surface à marche (modèle proches voisins).

long d'un gradin monoatomique (quatre liaisons coupées), site C appelé site de demi cristal (trois liaisons coupées), site D dans un cran (deux liaisons coupées) et site E dans le plan de la surface (une liaison coupée). Calculons l'énergie nécessaire pour enlever une couche du cristal dont la face contient  $n^2$  atomes. À cette fin, dénombrons les liaisons rompues en enlevant un atome après l'autre selon le schéma indiqué<sup>5</sup> sur la figure 2.3.

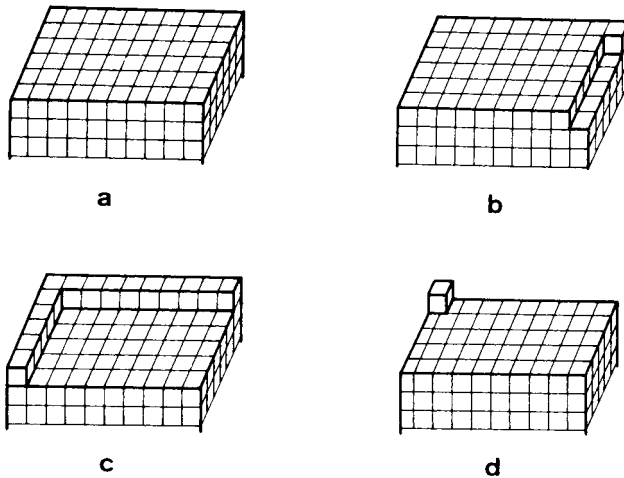


FIG. 2.3 – Démontage d'un plan atomique par enlèvements successifs d'atomes (d'après [4]).

Par simple comptabilisation des liaisons coupées lors de chaque étape du processus décrit sur la figure 2.3, on obtient l'énergie totale :

$$\phi = (n - 1) 3\varphi + (n - 1)(n - 2) 3\varphi + 2(n - 1) 2\varphi + \varphi$$

L'énergie moyenne par atome  $\Phi = \phi/n^2$  s'écrit donc :

$$\Phi = 3\varphi - 2\frac{\varphi}{n} \quad (2.9)$$

Pour un cristal semi-infini ( $n \rightarrow \infty$ ), on retrouve bien  $\Phi = 3\varphi$ . Cette propriété peut être retrouvée quelle que soit la face, F, S ou K<sup>6</sup>. En d'autres termes, le site C est un site privilégié. En effet une molécule dans cette position a une énergie potentielle égale à la moitié de celle d'une molécule du cristal

<sup>5</sup>Le résultat est indépendant du processus.

<sup>6</sup>En d'autres termes, pour une face F, le deuxième terme de (2.9)  $2\varphi/n$  est l'excédent d'énergie dû aux lisières. Dans le cas d'une face S, ce deuxième terme devient simplement  $\varphi/n$  (deux fois moins de lisière), et dans le cas d'une face K, l'absence d'énergie de lisière donne directement  $\Phi = 3\varphi$ . Le lecteur est encouragé à faire les démonstrations correspondantes.

(d'où son nom de position demi-cristal [3, 5, 6]). De plus on peut enlever ou ajouter une molécule sur ce site tout en restaurant le même site (d'où le nom de pas répétable [3, 5, 6]). Le site de pas répétable est donc le site de surface où, à l'équilibre, les fréquences de condensation et d'évaporation sont égales (on ne gagne ni ne perd d'énergie en enlevant ou ajoutant un atome sur ce site). L'évaporation et la condensation ne font donc intervenir que le pas répétable et la pression de vapeur d'un cristal semi-infini ne dépend pas de la face (F, S ou K) exposée. Bien évidemment, comme nous le verrons plus loin (partie 6), les faces F, S et K ne comportant pas la même densité de sites de pas répétable (voir partie 2), elles n'auront pas les mêmes propriétés de croissance. Notons que dans le cas où la couche de surface (face F ou K) est formée d'atomes A différents du substrat B, on peut encore définir l'énergie de demi-cristal (toujours en ne considérant que les proches voisins) par :

$$\varphi_{1/2} = \Phi^{AB} + \frac{z}{2}\Phi^{AA} \quad (2.10)$$

où  $\Phi^{AB}$  est l'énergie de liaison (verticale) entre A et B,  $\Phi^{AA}$  l'énergie de liaison (latérale) entre atomes A et  $z$  le nombre de voisins de A<sup>7</sup>. Dans le cas d'un cristal de Kossel  $z = 4$  (pour une approche historique de ces notions, voir [7]). Soulignons cependant que les relations simples ainsi introduites ne sont *stricto sensu* valables que dans le cadre d'un modèle ne tenant compte que des premiers voisins. Toutefois cette première approche s'avère très utile pour introduire les concepts que nous allons aborder dans les chapitres suivants et coïncide donc avec les objectifs que nous nous sommes fixés dans cet ouvrage.

Dans le cas général où l'on ne considère pas uniquement une interaction entre proches voisins, on peut écrire l'expression précédente (2.10) sous la forme :

$$\varphi_{1/2} = \Delta H_{\text{vert}} + \Delta H_{\text{lat}} \quad (2.11)$$

où l'on a fait apparaître « l'enthalpie verticale » et « l'enthalpie latérale » dans la couche.

---

<sup>7</sup>Dans le cas d'une face S, la surface n'étant pas homogène, on ne peut pas écrire l'expression (2.10). Il faut distinguer les sites de terrasses (où elle est valable) des sites de bord de marche.

# Chapitre 3

## La surface en présence d'une vapeur étrangère : phases 2D

Nous avons déjà à plusieurs reprises décrit quelques effets de l'adsorption d'une espèce étrangère sur un substrat. Nous avons en particulier montré dans la première partie comment l'énergie de surface variait avec l'adsorption. Quelques exemples d'application de l'équation dite isotherme de Gibbs (formule (1.11), partie I) sont traités en exercices (exercices I et II). Nous avons également vu dans les deuxième et troisième parties comment l'adsorption, source de pollution inévitable lors de l'étude des surfaces, pouvait grandement modifier les propriétés de surface. Dans cette partie, nous allons plus particulièrement nous intéresser à la description des mécanismes d'adsorption (3.1) et désorption (3.2). Ceci nous conduira à l'étude, *via* les isothermes d'adsorption, des transitions de phase de surface (3.3). Nous verrons notamment que la définition de la dimension (2D ou 3D) d'un dépôt adsorbé dépend en fait de la propriété physique à laquelle on s'intéresse.

### 3.1 Cas de l'adsorption

La construction, par adsorption, d'une couche ou d'un film à la surface d'un solide nécessite deux ingrédients, un flux de particules arrivant sur la surface (dont les principales caractéristiques seront étudiées au paragraphe 3.1.1), et un transport de matière à la surface du solide pour favoriser un arrangement des atomes à la surface (paragraphe 3.1.2). La couche ainsi constituée peut être parfaitement accommodée à son substrat (la couche et le substrat sont alors dits pseudomorphes) ou au contraire être incommensurable à son substrat. Les conditions de pseudomorphie ou d'incommensurabilité seront abordées au paragraphe 3.1.3.

### 3.1.1 Caractéristiques du flux adsorbé

Dans la théorie classique de la cinétique des gaz, le gaz est caractérisé par sa distribution angulaire, sa distribution de vitesse et sa distribution d'énergie interne. Cependant, les lois caractérisant le flux adsorbé par une surface ne sont pas identiques à celles caractérisant un gaz à l'équilibre dans une enceinte fermée. Établissons par exemple l'expression du nombre de particules arrivant sur une surface par unité de temps et de surface. Pour cela considérons une molécule caractérisée par ses coordonnées  $v, \theta, \varphi$  dans l'espace des phases. Le nombre de molécules ayant ces caractéristiques est donné par la cinétique de Maxwell-Boltzman sous la forme :

$$d^6 N = \frac{N}{Z} \exp(-p^2/2mkT) d^3x d^3p$$

où  $Z$  est la fonction de partition (à 1 particule) du gaz parfait,  $p^2 = p_x^2 + p_y^2 + p_z^2$  le module de la quantité de mouvement de la particule,  $d^3x = dx dy dz$  l'élément de volume et  $d^3p = dp_x dp_y dp_z$ .

Le nombre de molécules dans l'enceinte de volume  $V$ , dont le module de la vitesse est compris entre  $v$  et  $v + dv$  et dont la direction pointe dans un angle solide  $d^2\Omega = \sin\theta d\theta d\varphi$ , est donc obtenu en intégrant l'expression précédente sur le volume occupé par le gaz en remplaçant l'élément  $d^3p$  par  $m^3 v^2 dv d^2\Omega$  exprimé donc en coordonnées sphériques. On obtient ainsi le résultat classique suivant :

$$d^3 N = n \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-mv^2/2kT} v^2 dv d^2\Omega \quad (3.1)$$

où  $n = N/V$  est la densité de particules.

Le nombre de particules venant choquer la surface par unité de temps et de surface est obtenu de façon différente. En effet, une molécule ne peut effectuer un choc avec l'élément de surface  $dA$  pendant le temps  $dt$  que si elle se trouve dans un cylindre de volume  $v_z dA dt = v \cos\theta dA dt$  (figure 3.1). Le nombre de particules venant heurter la surface est donc simplement obtenu

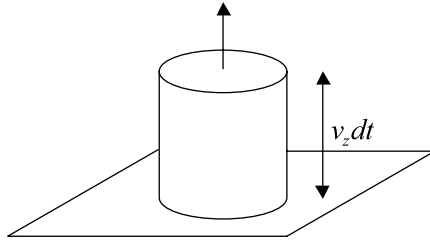


FIG. 3.1 – Les particules arrivant sur la surface pendant le temps  $dt$  sont celles appartenant à un cylindre de hauteur  $v_z dt$  où  $v_z$  est la composante normale à la surface de la vitesse des particules.



en intégrant la loi de Maxwell précédente sur le volume  $vdAdt \cos \theta$  (et non plus sur le volume  $V$ ) avec  $d^3p = m^3 v^2 dv d^2\Omega$ . On obtient :

$$d^3N = n \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-mv^2/2kT} v^3 \cos \theta dv d^2\Omega \quad (3.2)$$

Les deux équations (3.1) et (3.2) diffèrent par la puissance de  $v$  et par le cosinus. Il est important de comprendre que ces deux équations ne représentent pas la même chose : (3.1) décrit le nombre de particules ayant la vitesse  $v$  dans un gaz porté à la température  $T$  alors que (3.2) décrit le nombre de particules frappant une surface par unité de temps et de surface et donc le nombre de particules adsorbées si le coefficient de collage est l'unité.

### 3.1.2 Diffusion de surface et sites de nucléation

Nous considérons maintenant que les atomes ou molécules du gaz ou du flux incident sont captés par la surface, c'est-à-dire sont piégés par le puits de potentiel de la surface. Ces particules sont rapidement thermalisées à la température de la surface. Lorsque la particule est adsorbée, elle est piégée par le potentiel de la surface selon la direction  $z$ . Néanmoins, cela ne veut pas dire que la particule est figée sur la surface. En effet, l'arrangement atomique de la surface conduit à un potentiel dans le plan de la surface, périodique si l'arrangement est périodique. En outre, la barrière à franchir entre deux minima d'énergie voisins est beaucoup plus faible que l'énergie d'adsorption (figure 3.2).

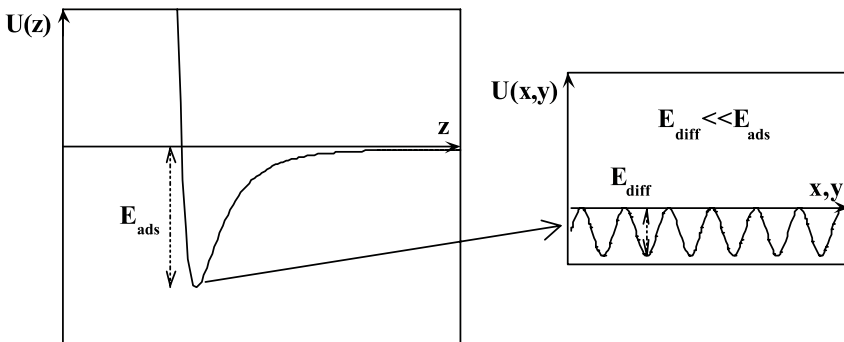


FIG. 3.2 – Mise en évidence des minima de potentiels à la surface du cristal.

Les minima de potentiel dans le plan  $(x, y)$  de la surface correspondent à des sites préférentiels pour la localisation des particules, qu'on appelle sites d'adsorption. On voit ainsi aisément que la particule peut passer d'un site à l'autre de la surface sans nécessairement quitter complètement la surface. À grande distance, le potentiel de surface n'est pas aussi régulier que sur le

schéma précédent : il peut exister des sites préférentiels d'adsorption correspondant à des puits énergétiques plus profonds. On peut citer quelques sites préférentiels d'adsorption évidents sur une surface réelle comme nous l'avons vu dans le chapitre 1 : les marches, les coins, et les lacunes peuvent offrir une interaction plus grande avec les particules adsorbées simplement parce qu'il y a un nombre plus grand de voisins que pour un site sur une terrasse.

Néanmoins, cela ne veut pas dire que la particule adsorbée va se mettre de façon définitive sur les sites préférentiels d'adsorption. Elle peut rester dans un puits moins profond, comme elle peut quitter un site préférentiel. En fait, ces processus sont guidés par les fluctuations thermiques. Afin d'étudier la durée de vie  $\tau$  d'un atome dans un site d'adsorption, plaçons nous dans le cas d'un système à deux niveaux d'énergie, un état stable A au fond du puits, et un état excité métastable  $A^*$  en haut de la barrière. On considère donc la réaction réversible  $A \leftrightarrow A^*$ . Pour définir  $\tau$ , écrivons l'énergie libre du système correspondant à cette réaction en utilisant la théorie cinétique des gaz. Soient  $N_A$  et  $N_{A^*}$  le nombre de particules dans les deux états, et  $f_A$  et  $f_{A^*}$  les fonctions de partition (à une seule particule) dans chaque état. Si on considère que les particules n'interagissent pas, la fonction de partition du système s'écrit :

$$Z = Z_A Z_{A^*} = \frac{f_A^{N_A}}{N_A!} \frac{f_{A^*}^{N_{A^*}}}{N_{A^*!}} \quad \text{avec} \quad N_A + N_{A^*} = \text{cste} = N$$

et  $f_i = z_i \exp(-E_i/kT)$

$z_i$  étant la fonction de partition incluant les mouvements de rotation et de translation (vibration) pouvant intervenir au fond du puits ou sur le col en  $A^*$ . À température constante et volume (surface) constant, on a ainsi :

$$\begin{aligned} dF &= d(-kT \ln Z) = -kT \left( \ln \frac{f_A}{N_A} dN_A + \ln \frac{f_{A^*}}{N_{A^*}} dN_{A^*} \right) \\ &= -kT \ln \left( \frac{f_A}{f_{A^*}} \frac{N_{A^*}}{N_A} \right) dN_A \end{aligned}$$

La condition d'équilibre thermodynamique  $dF = 0$  permet ainsi d'écrire :

$$\frac{N_A}{N_{A^*}} = \frac{f_A}{f_{A^*}} = \frac{z_A}{z_{A^*}} \exp \left( \frac{E_{A^*} - E_A}{kT} \right) = \frac{z_A}{z_{A^*}} \exp \left( \frac{E_{\text{diff}}}{kT} \right)$$

où  $E_{\text{diff}}$  définit la hauteur de la barrière de diffusion. La relation d'équilibre des flux entre les deux niveaux (figure 3.3) s'écrit alors :

$$\frac{dN_{A^*}}{dt} = \frac{N_A}{\tau_{12}} - \frac{N_{A^*}}{\tau_{21}} = 0$$

où  $\tau_{12}$  et  $\tau_{21}$  sont les durées de vie sur les niveaux  $E_A$  et  $E_{A^*}$ . D'où :

$$\tau_{12} = \tau_{21} \frac{N_A}{N_{A^*}} \gg \tau_{21}$$

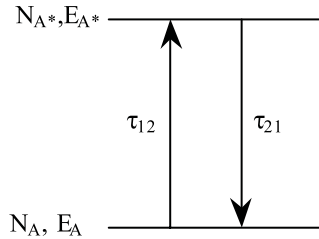


FIG. 3.3 – Modèle à deux niveaux.

On peut ainsi définir le temps de diffusion sur la surface par :

$$\tau_{\text{diff}} = \tau_{12} + \tau_{21} \cong \tau_0 \frac{z_A}{z_{A^*}} \exp \frac{E_{\text{diff}}}{kT} \quad (3.3)$$

où nous avons posé  $\tau_0 = \tau_{21}$ .

Pour estimer  $\tau_0$ , il est nécessaire d'examiner dans le détail les mécanismes de transition. En fait, les particules en surface sont baignées dans un potentiel lié à la surface suivant  $z$ , mais également dans un « gaz » de particules en surface. Les particules au fond d'un puits vont donc subir à la fois des chocs avec les particules du gaz (en raison de l'agitation thermique) qui pourront exciter cette particule vers un autre état d'énergie, mais aussi une force de rappel qui la ramènera au fond du puits. Pour passer de  $E_A$  à  $E_{A^*}$ , il faut que statistiquement la particule subisse plusieurs excitations pour la faire sortir (choc, phonon du réseau). En revanche, lorsque la particule est en haut d'un col, elle peut vibrer sur place, et une vibration la faisant pencher vers le puits voisin suffira à l'amener au fond du puits. La durée du processus est donc ramené au temps de pulsation de l'atome en haut du col, qu'on peut considérer comme un oscillateur harmonique vibrant à la pulsation  $\omega_0$ . Il faut se placer dans le cas où  $kT \ll E_{\text{diff}}$  et en général  $kT \gg \hbar\omega$  d'où en utilisant la relation d'incertitude d'Heisenberg :

$$\Delta E \cdot \Delta t = h/2 \quad \text{d'où} \quad \tau_0 = \frac{h/2}{\frac{1}{2}\hbar\omega_0} = \frac{2\pi}{\omega_0}$$

(la plus petite énergie de l'oscillateur est  $\hbar\omega/2$ ). On peut facilement calculer en mécanique classique la pulsation d'une particule au fond d'un puits parabolique unidimensionnel. On montre que la particule vibre autour de la position d'équilibre au fond du puits avec la pulsation  $\omega_0 = \sqrt{k/m}$  où  $k$  est la constante de rappel et  $m$  la masse de la particule (voir par exemple chapitre 1). La constante de rappel  $k$  peut être reliée simplement au module de compression des matériaux, qui varie relativement peu pour les métaux ce qui permet d'obtenir un ordre de grandeur :

$$\omega_0 \approx 10^{13} \text{ s}^{-1} \quad \text{soit} \quad \tau_0 \approx 10^{-13} \text{ s}$$

L'ordre de grandeur des énergies de diffusion de surface est typiquement de 0,1 à 1 eV.

On remarque ainsi qu'en fonction de la température, la situation d'équilibre thermodynamique (correspondant à l'adsorption des particules sur les sites les plus favorables énergétiquement) n'est pas forcément atteinte si le temps de diffusion d'un site à l'autre devient trop grand. On voit donc apparaître là une notion fondamentale en physique : la cinétique des processus. On peut obtenir des systèmes dans des états métastables ne correspondant pas à un minimum d'énergie du système, si les processus physiques menant à l'équilibre sont très lents.

### 3.1.3 Structure de la couche adsorbée : (dé-)localisation, (in-)commensurabilité

#### 3.1.3.1 Situation du problème

Si les variations de potentiel dans le plan  $(x, y)$  sont faibles par rapport à l'énergie d'adsorption, la position et les mouvements des particules adsorbées sont peu influencées par ces variations et la notion de site d'adsorption s'évanouit. Une telle situation se produit essentiellement pour des systèmes faiblement liés (cas de la physisorption). On parle alors de délocalisation, ce qui est observé dans le cas de l'adsorption de gaz rares sur des surfaces, ou encore pour certains systèmes métal/métal. En revanche, dans le cas d'interaction forte entre le support et l'adsorbat, il devient énergétiquement défavorable d'éloigner un atome d'un site d'adsorption : on parle alors d'adsorption localisée (cas de la chimisorption). Nous allons considérer le modèle de stabilité d'une monocouche dense proposé dans les années 1940–1950 par Frenkel et Kontorova [8] d'une part, et Frank et Van der Merwe [9] d'autre part. Ce modèle formalise les idées précédentes, et permet de rendre compte des situations rencontrées expérimentalement.

#### 3.1.3.2 Modèle de Frank-Van der Merwe/Frenkel-Kontorova [8, 9]

On considère une monocouche d'un matériau que nous appelons D (pour dépôt) déposé sur un substrat S infiniment rigide et de paramètre  $a_s$ . Les atomes D vont être soumis à deux forces, l'une provenant de la surface de S, qui tendra à positionner les atomes D dans les minima de potentiel de la surface, l'autre provenant du matériau D lui-même, qui aura tendance à adopter le paramètre  $a_d$  de sa structure stable non contrainte. Les solutions du problème s'obtiennent en faisant le bilan énergétique des forces en présence.

Dans la pratique, il faut donc *ad minima* modéliser le potentiel de la surface, ainsi que le potentiel reliant deux atomes D. Le problème sera supposé unidimensionnel<sup>1</sup>. Frank et Van der Merwe [9] ont choisi dans un premier

---

<sup>1</sup>La généralisation à deux dimensions se trouve dans les articles de base de Frank et Van der Merwe [9].

temps une forme de potentiel de surface proposé par Frenkel et Kontorova [8] du type :

$$V = \frac{1}{2}W \left( 1 - \cos \frac{2\pi x}{a_s} \right) \quad (3.4)$$

où  $W$  est une constante. Ce potentiel présente effectivement des minima entre atomes distants de  $a_s$ . Après adsorption, la distance entre les atomes du dépôt D est supposée pouvoir être comprise entre le paramètre  $a_s$  de S (auquel cas S et D sont pseudomorphes) et le paramètre  $a_d$  du cristal volumique D (auquel cas S et D « s'ignorent »). Le matériau D étant déformé par rapport au matériau volumique, il va emmagasiner une certaine énergie potentielle élastique que l'on peut écrire dans l'approximation harmonique sous la forme  $K(x - a_d)^2/2$  où  $K$  est la constante de ressort des atomes dans la couche de D (voir partie 2, Chap. 1). On peut alors écrire l'énergie totale du système contenant  $N$  atomes D, en considérant que le  $n$ ème atome D est décalé par rapport au minimum de potentiel de S (voir figure 3.4), comme la somme de l'énergie potentielle de surface et de l'énergie élastique de la couche.

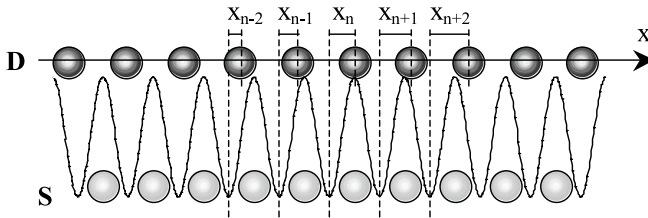


FIG. 3.4 – Schéma montrant les atomes du support avec le potentiel sinusoïdal et les positions  $x_n$  des atomes du dépôt référencées par rapport au fond des puits de potentiel du support.

L'énergie totale<sup>2</sup> s'écrit alors :

$$E_{\text{tot}} = \frac{1}{2}W \sum_{n=0}^{N-1} \left\{ 1 - \cos \left( \frac{2\pi x_n}{a_s} \right) \right\} + \frac{1}{2}K \sum_{n=1}^{N-1} (x_n - x_{n-1} - a_d)^2 \quad (3.5)$$

Utilisant comme nouvelle variable l'écart de la position d'un atome D par rapport aux minima du potentiel de S,  $\xi_n$  tel que  $x_n = a_s(n + \xi_n)$ , (3.5) s'écrit :

$$E_{\text{tot}} = \frac{W}{2} \left\{ \sum_{n=0}^{N-1} (1 - \cos 2\pi \xi_n) + 2l_0^2 \sum_{n=1}^{N-1} (\xi_n - \xi_{n-1} - f)^2 \right\} \quad (3.6)$$

<sup>2</sup>Notons que *stricto sensu*, cette énergie n'est pas l'énergie totale puisqu'on tient compte de l'énergie de déformation latérale mais pas de l'énergie de liaison latérale elle-même. Cette énergie est donc définie à une constante près, ce qui n'est pas gênant pour le processus de minimisation à venir.

où  $l_0 = Ka_s^2/2W$  et  $f = (a_d - a_s)/a_s$ . Ce dernier terme est appelé désaccord paramétrique entre les matériaux S et D. Nous verrons la signification de  $l_0$  à la fin de ce paragraphe. La condition d'équilibre s'obtient en minimisant l'énergie totale, ce qui donne, en posant  $\Delta^2\xi_n = \xi_{n+1} - 2\xi_n + \xi_{n-1}$ , l'équation suivante :

$$\Delta^2\xi_n = \frac{\pi}{2l_0^2} \sin 2\pi\xi_n \quad (3.7)$$

Cette équation peut être résolue numériquement. On trouve alors des solutions dites de croissance en vernier : on parle alors de délocalisation. Mais il existe également une solution évidente :  $\xi_n = 0$  pour tout  $n$ . Le matériau D adopte alors exactement le paramètre de S : on parle de pseudomorphie, ou de localisation. La figure 3.5 illustre ces deux cas.

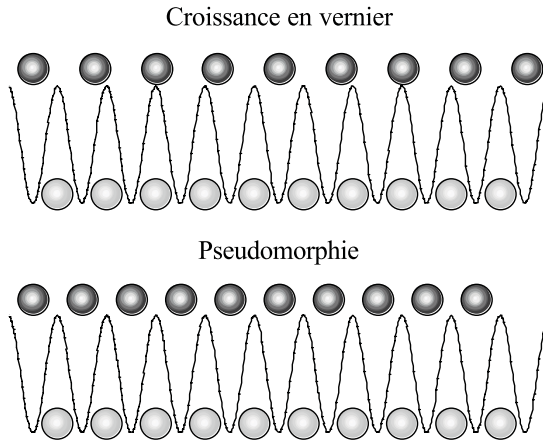


FIG. 3.5 – En haut, les atomes adsorbés (boules noires) n'adoptent pas le paramètre du réseau sous-jacent (ici les atomes des extrémités sont dans des sites d'adsorption, mais pas les autres). On parle alors de délocalisation. En bas, tous les atomes adsorbés le sont dans des sites du réseau sous-jacent. On dit qu'il y a pseudomorphie.

Il existe enfin un cas particulier de la croissance en vernier concernant les petites déformations. Dans ce cas, on peut développer les  $\xi_n$  en série de Taylor.  $\Delta^2\xi_n$  s'exprime alors simplement en fonction des dérivées paires de  $\xi_n$  :

$$\begin{aligned} \xi_{n+1} - 2\xi_n + \xi_{n-1} &= (\xi_{n+1} - \xi_n) + (\xi_{n-1} - \xi_n) \\ &= \sum_{p=1}^{\infty} \left[ \frac{1}{p!} \frac{d^p \xi_n}{dn^p} + \frac{(-1)^p}{p!} \frac{d^p \xi_n}{dn^p} \right] = \sum_{p=1}^{\infty} \frac{2}{(2p)!} \frac{d^{2p} \xi_n}{dn^{2p}} \end{aligned} \quad (3.8)$$

et en s'arrêtant au 2<sup>e</sup> ordre, l'équation précédente devient l'équation différentielle :

$$\frac{d^2 \xi_n}{dn^2} = \frac{\pi}{2l_0^2} \sin 2\pi\xi_n \quad (3.9)$$

On peut alors intégrer cette équation en multipliant par la dérivée de  $\xi_n$ , d'où :

$$\frac{d\xi_n}{dn} = \pm \frac{1}{ql_0} \sqrt{1 - q^2 \cos^2 \pi \xi_n} \quad \text{avec} \quad \frac{1}{q^2} = 1 + l_0^2 \left( \frac{d\xi_n}{dn} \right)_{\xi_n=0}^2 \quad (3.10)$$

Il est alors très intéressant d'examiner ce qui se passe dans le cas particulier où  $q = 1$ . Si on choisit  $\xi_0 = 1/2$ , l'équation (3.9) admet deux solutions :

$$\xi_n = \frac{2}{\pi} \operatorname{arctg} \left( \exp \left( \pm \frac{\pi n}{l_0} \right) \right) \quad (3.11)$$

Ces deux solutions permettent d'introduire la notion de dislocation. Prenons en effet la solution  $\xi_n^+$ . Il est alors facile de voir sur la courbe  $\xi_n^+ = f(n)$  qu'autour de  $n = 0$ ,  $\xi_n^+$  passe de 0 à 1, ce qui signifie que  $x_n$  passe de  $n$  à  $n + 1$  (figure 3.6). En d'autres termes, pour une longueur de substrat donné il y a  $n$  atomes de substrat pour  $n - 1$  atomes de dépôt (on « perd » un atome de D par rapport à S). La variation de  $\xi_n^+$  a lieu sur une extension latérale de quelques distances atomiques et représente donc un défaut linéaire appelé dislocation de réseau.

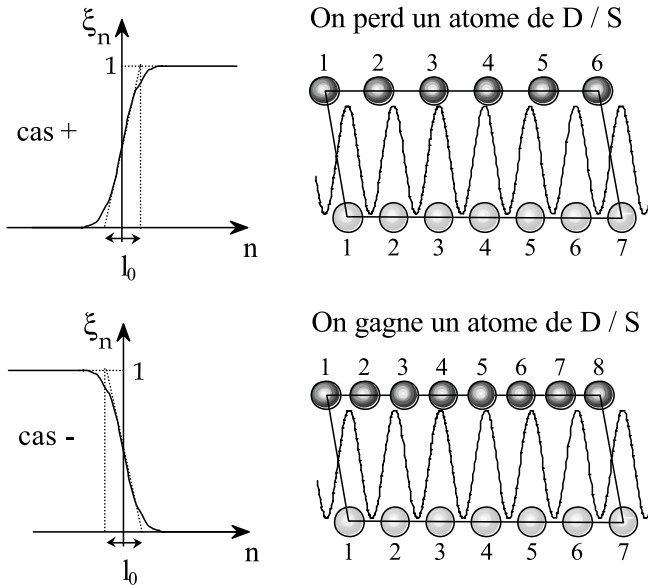


FIG. 3.6 – Dans la figure du haut, il y a six atomes de S pour sept atomes de D. Dans la figure du bas il y a huit atomes de S pour sept atomes de D. Dans les deux cas, le paramètre  $\xi_n$  varie brutalement sur une distance courte définissant un défaut linéaire appelé dislocation d'interface.

Le même raisonnement est valable pour l'autre solution. Dans ce cas, pour une longueur donnée de substrat, il y a  $n$  atomes de substrat pour  $n + 1$  atomes

de dépôt. Il est également facile de voir sur la figure 3.6 que la distance  $l_0$  correspond tout simplement à la « largeur » d'une dislocation<sup>3</sup>.

Dans le cas d'une valeur quelconque de  $q$ , l'équation (3.10) peut s'intégrer en faisant apparaître les fonctions elliptiques  $F(q, \phi_n)$  telles que  $\phi_n = \pi(\xi_n - 1/2)$  et :

$$F(q, \phi_n) = \int_0^{\phi_n} \frac{d\phi_n}{\sqrt{1 - q^2 \sin^2 \phi_n}} = \pm \frac{n\pi}{ql_0} \quad (3.12)$$

ce qui conduit en fait à un réseau de dislocations espacées de  $P = 2l_0qF(q, \pi/2)/\pi$ , comme le montre la figure 3.7.

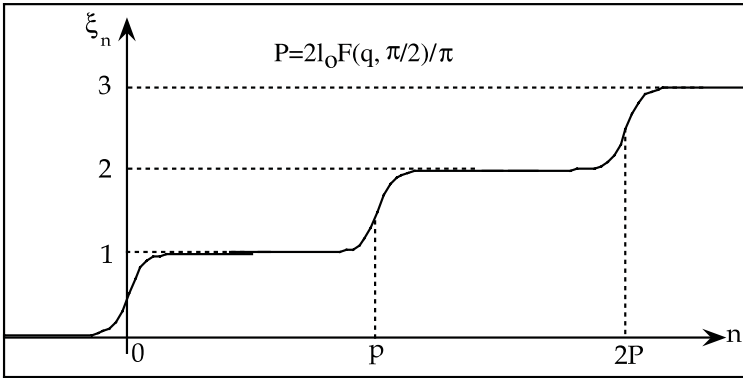


FIG. 3.7 – Variation du paramètre  $\xi_n$  définissant un réseau périodique de dislocations d'interface.

Ce modèle très simple a le mérite d'illustrer la stabilité d'une couche selon sa commensurabilité avec un substrat. Ainsi, lorsque l'interaction entre le support S et le matériau déposé est faible par rapport à la valeur de l'énergie élastique emmagasinée ( $W/Ka_s^2 \ll 1$ ), c'est la minimisation du terme en  $1/2K(a_s - a_d)^2$  qui est prépondérante, et le support D adopte son paramètre massif  $a_d$ . Le substrat et le dépôt sont mutuellement incohérents. Dans le cas contraire, lorsque l'interaction entre le support S et le matériau D est très forte par rapport à l'énergie élastique ( $W/Ka_s^2 \gg 1$ ), S impose son paramètre à D, et il y a pseudomorphie. Enfin, la situation la plus courante correspond à une situation intermédiaire où il y a alors formation de dislocations.

Néanmoins, l'équation admet toujours les deux solutions correspondant à la pseudomorphie d'une part et à la création de dislocations d'autre part.

<sup>3</sup>La figure 2.1 de la partie 7 dédiée à l'auto-organisation montre le champ de contrainte associé à un réseau carré de dislocations.



L'énergie totale du système possède donc deux minima : un premier minimum correspondant à l'énergie élastique emmagasinée par la couche D pseudomorphe au support S qui s'écrit  $K(a_s - a_d)^2/2$  et un deuxième minimum correspondant à l'énergie calculée en utilisant l'expression des  $\xi_n$  donnée par (3.7). Lorsque l'énergie élastique emmagasinée est inférieure à l'énergie du réseau de dislocations, alors la couche est pseudomorphe. Lorsque l'énergie élastique emmagasinée devient supérieure à l'énergie du réseau de dislocations, la couche « se rompt ». Nous précisons ce point par la suite.

Le modèle présenté ici ne traite que de la monocouche sur un support. Nous verrons dans la partie suivante comment ces considérations peuvent être généralisées au cas des films constitués de plusieurs couches. Dans ce cas, il existera une épaisseur critique au-delà de laquelle le film libérera la contrainte imposée par le désaccord paramétrique.

## 3.2 Description de la désorption

### 3.2.1 Énergie de désorption

S'il existe une probabilité qu'une particule passe d'un site à un autre en franchissant par activation thermique une barrière de potentiel, il existe de la même manière une probabilité pour que la particule quitte la surface en franchissant la barrière d'énergie d'adsorption. On parle alors de désorption. Le temps de désorption s'écrit comme pour le temps de diffusion :

$$\tau_{\text{des}} = \tau_0 \exp\left(\frac{E_{\text{des}}}{kT}\right) \quad (3.13)$$

Dans le cas de particules atomiques, l'énergie de désorption sera égale à l'énergie d'adsorption. Mais ceci n'est pas vrai pour des molécules adsorbées dissociativement. Prenons l'exemple d'une molécule  $A_2$  arrivant sur une surface et subissant une dissociation. On a dans ce cas :

$$E_{\text{des}} = E_{\text{ads}} + \frac{E_{\text{liaison}}}{2}$$

Nous allons maintenant examiner l'expression du flux désorbé en fonction de différents cas de figures : on comprend aisément que le flux désorbé de la surface est proportionnel à la quantité de matière en surface susceptible de désorber. Ainsi, on peut examiner le cas de l'évaporation – A désorbant d'une surface constituée de A –, le cas de la désorption d'une espèce chimique A monoatomique d'une surface d'un matériau constitué de B, ou le cas de la désorption de molécules  $A_n$ .

### 3.2.2 Exemples de cinétiques de désorption

#### 3.2.2.1 Cas de l'évaporation : désorption d'ordre zéro d'un cristal

Comme nous l'avons vu précédemment, équation (1.3), le flux de particules s'évaporant est donné par la formule de Knudsen :

$$J = \frac{P_\infty}{\sqrt{2\pi mkT}}$$

où  $P_\infty$  est la pression de vapeur dans la phase gazeuse. Le flux désorbé va s'écrire simplement en fonction du nombre de sites en surface  $N_{ss}$  (on dit que la cinétique est d'ordre zéro) et du temps de désorption  $\tau_{des}$  que nous écrirons ici  $\tau_{\text{évap}}$  comme :

$$J = \frac{N_{ss}}{\tau_{\text{évap}}} \quad (3.14)$$

On obtient donc en injectant (2.6) dans l'expression de  $J$  :

$$\tau_{\text{évap}} = \frac{h^3 N_{ss}}{2\pi mk^2 T^2} F(T) e^{\Phi/kT} \quad (3.15)$$

où  $\Phi$  est l'énergie d'un adatome en position de demi-cristal. Dans le cas d'un cristal de Kossel, nous avons vu que  $F(T) = (2sh(h\nu/2kT))^{-3}$ . Le flux évaporé varie donc comme  $\exp(\Phi/kT)$  (le terme en  $F(T)/T^2$  varie beaucoup moins que l'exponentielle), ce qui permet de mesurer  $\Phi$ . À haute température, on peut développer le sinus hyperbolique. On trouve alors :

$$\tau_{\text{évap}} \approx \frac{h^3 N_{ss}}{2\pi m} \frac{kT}{(h\nu)^3} e^{\Phi/kT}$$

Cette expression dépend évidemment de la fréquence de vibration des oscillateurs décrivant le cristal d'Einstein. Il est particulièrement intéressant, à basse température de négliger la contribution thermique à l'énergie libre du cristal. L'équation (2.4) devient alors  $Z = -N_s \Phi$  et  $F(T)$  devient l'unité dans l'expression (3.15). Une telle expression approchée présente l'avantage d'être indépendante du modèle de cristal. De plus, elle donne de bons ordres de grandeurs pratiquement jusqu'à la température de fusion (voir par exemple [10]).

Sur la figure 3.8 sont reportés des exemples de cinétiques d'ordre zéro mesurés sur le système Au/Si [11] correspondant à l'évaporation de différentes phases de surface (repérées sur l'échelle verticale).

#### 3.2.2.2 Désorption d'un atome isolé de A sur B : désorption d'ordre 1

Comme dans le cas de la diffusion de surface, le flux désorbé  $J_{des}$  est proportionnel au nombre de particules adsorbées (on dit alors que la cinétique

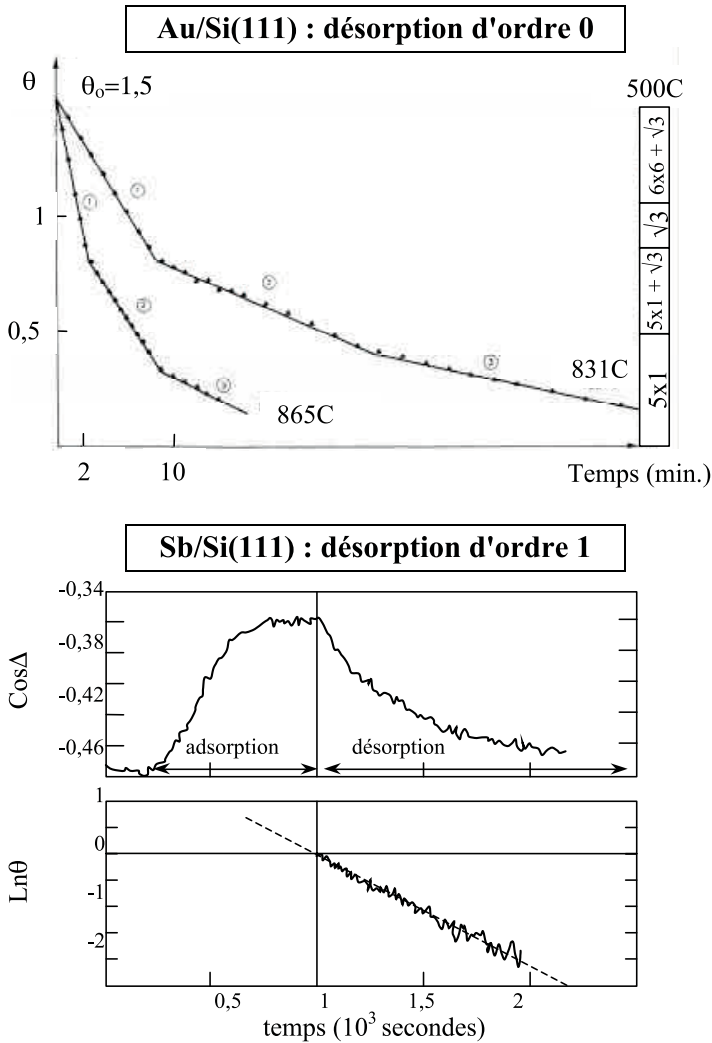


FIG. 3.8 – Exemples de cinétiques de désorption (recouvrement  $\theta$  en fonction du temps) de : (haut) Au/Si(111) mesurée à deux températures différentes. On met en évidence trois phases successives de surface se désorbant avec une cinétique d'ordre zéro ( $\theta$  varie linéairement avec  $t$ ). Sont reportées sur l'échelle verticale les surstructures correspondantes relevées par LEED ( $\sqrt{3}$  pour  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ ) (d'après [11]), (bas) Sb/Si(111). Le recouvrement est mesuré par ellipsométrie, technique décrite dans les parties 2 et 3. On met en évidence une désorption d'ordre un ( $\text{Ln} \theta$  varie linéairement avec  $t$ ) (d'après [33]).

est d'ordre 1) :

$$J_{\text{des}} = \frac{N_{\text{ads}}}{\tau_{\text{des}}} \quad \text{avec} \quad \tau_{\text{des}} = \tau_0 \frac{z_{\text{ads}}}{z_{\text{gaz}}} \exp \frac{E_{\text{des}}}{kT} \quad (3.16)$$

Pour les mêmes raisons que précédemment,  $\tau_0$  est de l'ordre de  $10^{-13}$  s, mais le terme pré-exponentiel global peut être très différent de cette valeur car les fonctions de partition d'un atome seul adsorbé ou dans la phase gazeuse peuvent être très différentes. Notons que dans le cas de l'atome isolé et dans un modèle proches voisins,  $E_{\text{des}} = \Phi_{AB}$ . Dans le cas d'une désorption d'ordre 1, la cinétique de désorption  $\theta(t)$  est donc décrite par une exponentielle décroissante (analogue à la décharge d'un condensateur).

### 3.2.2.3 Désorption de $A_k$ sur B : désorption d'ordre $k$

La désorption ne se produit pas forcément sous forme atomique. Il peut y avoir recombinaison de deux atomes en surface pour donner une molécule peu liée qui désorbera. Considérons deux espèces A et B déposées sur une surface C. Pour comprendre physiquement l'expression du temps de désorption caractéristique de particules diatomiques créées en surface, examinons la réaction entre ces deux atomes  $A + B \leftrightarrow AB$ . Dans ce cas, à  $T$  et  $V$  constants, on a :

$$F = -kT \ln Z \quad \text{et} \quad Z \cong Z_A Z_B Z_{AB} = \frac{f_A^{N_A} f_B^{N_B} f_{AB}^{N_{AB}}}{N_A! N_B! N_{AB}!}$$

et comme le nombre de particules de A et de B est constant, on a :

$$\begin{aligned} N_A + N_{AB} &= \text{cste} \quad \text{d'où} \quad dN_A = -dN_{AB} \\ N_B + N_{AB} &= \text{cste}' \quad \text{d'où} \quad dN_B = -dN_{AB} \quad \text{d'où} \\ dF &= -kT \left( \ln \frac{f_A}{N_A} dN_A + \ln \frac{f_B}{N_B} dN_B + \ln \frac{f_{AB}}{N_{AB}} dN_{AB} \right) \\ &= -kT \ln \left( \frac{f_{AB}}{f_A f_B} \frac{N_A N_B}{N_{AB}} \right) dN_{AB} \end{aligned}$$

À l'équilibre,  $F$  est minimum ce qui conduit à la relation :

$$\frac{N_{AB}}{N_A N_B} = \frac{f_{AB}}{f_A f_B} = K(T)$$

et ainsi le flux désorbé sera proportionnel à :

$$J_{\text{des}} = K(T) n_{AB} = K'(T) n_A n_B \quad (3.17)$$

Ainsi, dans le cas d'une molécule  $A_2$ , le flux désorbé est proportionnel au carré de la concentration atomique de A en surface. Dans le cas d'une molécule  $A_k$ ,

on peut faire le même raisonnement et montrer ainsi que la désorption est d'ordre  $k$ , c'est-à-dire que :

$$J_{\text{des}} = K(T) (n_A)^k \quad (3.18)$$

$K(T)$  va donc dépendre des modes de vibrations des atomes et molécules adsorbées, ainsi que de l'énergie d'adsorption et de l'énergie de liaison de la molécule comme nous l'avons vu précédemment. Cette démonstration est valable à l'équilibre thermodynamique, c'est-à-dire pour un solide et un gaz en l'équilibre (même température pour le gaz et le solide). Dans la pratique, on peut avoir un substrat à la température  $T_{\text{sub}}$  et un gaz à la température  $T_{\text{source}}$ . Cette relation générale reste néanmoins valable, si on considère la couche adsorbée à l'équilibre avec le gaz, c'est-à-dire que le flux adsorbé est égal au flux désorbé dans le régime permanent.

### 3.2.3 Caractéristiques du flux désorbé

#### 3.2.3.1 Lois générales

Pour des raisons d'équilibre local évidentes, le flux de particules émis par une surface portée à la température  $T$  devrait avoir les mêmes caractéristiques que le flux de particules venant frapper la surface. De ce fait, la loi (3.2) obtenue pour le flux adsorbé devrait être valable pour le flux désorbé. De façon plus générale, le flux adsorbé ou désorbé par une surface portée à la température  $T$  devrait donc pouvoir s'écrire sous la forme :

$$J_{\text{des}} = \int \frac{\partial^4 J_{\text{des}}}{\partial \varphi \partial \theta \partial v \partial \varepsilon} d\varphi d\theta dv d\varepsilon \quad (3.19)$$

où  $\varphi$  est l'angle azimutal,  $\theta$  l'angle que fait le flux avec la normale à la surface,  $\varepsilon$  l'énergie interne (potentielle) des particules et  $v$  la vitesse des particules dans le flux émis. On établit ainsi les lois suivantes (voir (3.2) et pour une revue [12]) :

$$\partial J_{\text{des}} / \partial v \propto v^3 e^{-mv^2/2kT} \quad (\text{loi de Maxwell}), \quad (3.20)$$

$$\partial J_{\text{des}} / \partial \varphi = \text{constante} \quad (3.21)$$

$$\partial J_{\text{des}} / \partial \theta = \cos \theta \quad (\text{loi de Knudsen}) \quad (3.22)$$

$$\partial J_{\text{des}} / \partial \varepsilon = e^{-\varepsilon/kT} \quad (\text{loi de Boltzman}) \quad (3.23)$$

On a pendant longtemps considéré que le flux de particules désorbées par une surface portée à la température  $T$  devait toujours obéir à ces relations. Nous allons voir sur quelques exemples que ce n'est pas toujours le cas. Ceci est dû au fait que les relations précédentes (3.20) à (3.23) sont trop générales et ne tiennent pas compte des processus microscopiques de l'adsorption et de la désorption. C'est l'examen des déviations à ces lois qui donne des informations sur les mécanismes de désorption. Nous allons considérer trois exemples.

### 3.2.3.2 Température du flux désorbé et coefficient d'accommodation thermique

La fraction de molécules adsorbées puis désorbées peut être caractérisée par sa distribution de vitesse, dans laquelle intervient la température du jet désorbé. Cette température est différente de la température ( $T_i$ ) du jet incident car les molécules se sont accommodées thermiquement sur la surface (à la température  $T_S$ ) avant désorption. On définit ainsi un coefficient d'accommodation thermique :

$$\tau_{ac} = \frac{T - T_i}{T_S - T_i}$$

où  $T$  est la température des molécules désorbées. Ainsi lorsque  $\tau_{ac} = 1$ , il y a accommodation totale, les molécules désorbées ont la température de la surface et suivent une loi de Boltzman ou de Maxwell avec  $T = T_S$ . Si  $\tau_{ac} = 0$ , les molécules ne se sont pas accommodées thermiquement et les molécules de surface sont désorbées selon une loi de Boltzman en  $T_i$ . Dans le cas général, les particules sont simplement partiellement accommodées. Le coefficient d'accommodation thermique doit alors être mesuré (notons que dans la plupart des cas expérimentaux simples, l'accommodation est totale).

### 3.2.3.3 Écart à la loi de Knudsen et coefficient de collage

Les arguments selon lesquels le flux émis par la surface doit obéir à la loi de Knudsen (3.22) sont également basés sur la notion d'équilibre local : puisqu'à l'équilibre thermodynamique les particules arrivant sur la surface obéissent à une loi en  $\cos \theta$ , il est normal d'imaginer qu'à l'équilibre les particules quittant la surface obéissent également à une loi en  $\cos \theta$ .

Nous avons cependant vu que toutes les molécules arrivant sur la surface ne sont pas nécessairement adsorbées. La fraction relative de particules adsorbées est définie par le coefficient de collage (voir chapitre 1 de cette partie). D'un point de vue microscopique, ce coefficient décrit la probabilité pour une molécule d'être capturée dans un puits de potentiel d'adsorption. Ce coefficient n'est pas universel pour une surface donnée et dépend de l'état de surface (structure, propreté...), de sa température et dans une moindre mesure des caractéristiques des particules incidentes. Le coefficient de collage  $\alpha$  peut alors être considéré comme un facteur correctif aux lois ci-dessus décrivant un processus local de non équilibre. Le flux de particules quittant la surface peut donc être constitué de deux populations : des particules réfléchies et des particules désorbées. Comsa en 1968 [13] fut le premier à relever que l'équilibre local impliquait que les molécules quittant la surface obéissent à une loi en  $\cos \theta$  et que seule la somme des flux réfléchis et désorbés doit obéir à une loi de Knudsen. Considérons par exemple un cas où le coefficient de collage dépend de l'angle d'incidence  $\alpha(\theta)$ . Le flux émis étant constitué de molécules réfléchies (en quantité  $1 - \alpha(\theta)$ ) dans une direction privilégiée (angle d'incidence) et de molécules désorbées, les molécules désorbées doivent obéir à une loi angulaire

$D(\theta)$  telle que  $K \cos \theta = K [1 - \alpha(\theta)] \cos \theta + D(\theta)$  d'où  $D(\theta) = K \alpha(\theta) \cos \theta$ . Une telle relation entre le flux de particules désorbées et le flux de particules réfléchies est illustrée sur la figure 3.9 où le coefficient de collage est supposé varier comme  $\cos^2 \theta$ . Le flux adsorbé noté  $I(\theta)$  varie comme  $K \cos \theta$  et le flux réfléchi  $R(\theta) I(\theta)$  comme  $K(1 - \cos^2 \theta) \cos \theta$ , le flux désorbé  $D(\theta)$  varie en  $K \cos^3 \theta$ .

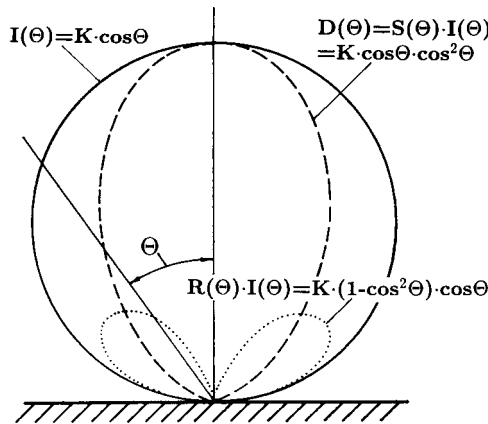


FIG. 3.9 – Le flux émis par la surface  $I(\theta)$  correspond à la somme d'un flux désorbé  $J_{des} = D(\theta)$  et d'un flux réfléchi  $R(\theta) I(\theta)$  (d'après [14]).

Il existe d'autres sources possibles d'écart à la loi de Knudsen. Les cas les plus courants sont ceux pour lesquels la surface est polluée ou non plane. En effet, la seule présence de marches (même de hauteur atomique) à la surface peut privilégier certaines directions d'émission et ainsi provoquer des écarts à la loi de Knudsen. Une autre origine possible est l'existence d'une barrière d'activation à la désorption (voir paragraphe suivant).

Il nous faut à ce stade faire une remarque importante. En raison du temps de désorption, on peut atteindre une concentration de surface saturée sous une certaine pression ou un flux incident. Par exemple, prenons le cas d'une surface à la température  $T_{surf}$  qui reçoit un flux incident constant  $J_A$  d'un matériau A caractérisé par un temps de désorption  $\tau_{des}$ . L'équation cinétique suivante dresse le bilan des flux et permet de calculer la concentration de A ( $\theta_A$ ) au cours du temps :

$$\frac{d\theta_A}{dt} = J_A - \frac{\theta_A}{\tau_{des}} \quad \text{qui donne en régime permanent : } \theta_A = J_A \tau_{des}$$

Cette concentration de surface en régime permanent peut être inférieure à la monocouche si  $\tau_{des}$  est suffisamment petit. On a ainsi l'impression que l'adsorption n'est pas totale, donc que le coefficient de collage n'est pas égal à 1. C'est une erreur profonde, car le coefficient de collage rend compte de la

partie du flux incident réfléchi par la surface donc non adsorbé. Alors qu'ici, certes des atomes quittent la surface, mais ils ont été adsorbés auparavant. On rencontre parfois dans la littérature une confusion entre ce coefficient de collage et le recouvrement partiel lié à la désorption. L'équation générale prenant en compte le coefficient de collage s'écrit sous la forme :

$$\frac{d\theta_A}{dt} = \alpha(\theta_A, T) \cdot J_A - \frac{\theta_A}{\tau_{\text{des}}} \quad \text{où } \alpha(\theta_A, T) \leq 1 \quad \text{est le coefficient de collage.}$$

Néanmoins, on peut noter une situation où la notion de coefficient de collage est utilisée parce qu'elle est pratique mathématiquement, bien qu'elle soit fautive conceptuellement. Considérons une espèce incidente A envoyée sur une surface B. La surface, au bout d'un certain temps, est partiellement recouverte. Le potentiel de surface sera alors différent pour les parties de la surface recouvertes ou non de A. Supposons que l'énergie d'adsorption sur A soit très petite devant l'énergie d'adsorption sur B. Dans ce cas, l'énergie de désorption sur A sera beaucoup plus petite que sur B : le temps de séjour sur B est long, et on va supposer que le temps de séjour sur A est court par rapport au laps de temps qui s'écoule entre l'arrivée de deux atomes de A incidents. Dans ce cas, la partie du flux incident arrivant sur A sera tout de suite désorbée, ce qui peut s'assimiler à un coefficient de collage nul sur A. Si  $\theta$  est le taux de recouvrement de la surface, seule la partie  $1 - \theta$  de la surface n'est pas recouverte, donc seule la partie du flux incident  $(1 - \theta) J_A$  pourra être adsorbée sur B durablement. L'équation cinétique devient ainsi :

$$\frac{d\theta}{dt} = (1 - \theta) J_A - \frac{\theta}{\tau_{\text{des}}}$$

Cette équation est identique à la précédente en considérant un coefficient de collage  $S = (1 - \theta)$ , d'où les abus de langage. Ce type particulier d'adsorption conduit aux isothermes dites de Langmuir : on adsorbe progressivement A sur B jusqu'à saturer la surface d'une monocouche de A. Nous reviendrons sur ce point au paragraphe suivant.

### 3.2.3.4 Écart aux lois de Knudsen et Maxwell et existence d'une barrière énergétique à la désorption

Van Willigen [15] a montré (en 1968 également) que lorsque les particules doivent franchir une barrière d'activation avant d'être désorbées, alors la distribution d'énergie des particules désorbées peut s'écarter de la loi de Maxwell (voir exercice III). En effet si les particules doivent franchir une barrière importante avant de quitter la surface, alors les particules de faible énergie ne pourront pas s'échapper et la distribution de vitesse sera déformée vers les basses énergies. De ce fait, l'énergie moyenne des particules désorbées sera plus grande que l'énergie moyenne donnée par la loi de Maxwell.

Plus précisément, l'introduction d'une barrière supplémentaire  $E$  peut être facilement prise en compte dans le calcul (3.2) en considérant que seules



les particules ayant une vitesse normale à la surface  $v_z = v \cos \theta$  telle que  $mv_z^2/2 > E$  sont susceptibles d'être émises par la surface. Il suffit alors pour obtenir le nombre de particules désorbées, d'intégrer l'expression  $d^6 N$  ayant conduit à (3.2) pour une vitesse variant non plus entre zéro et l'infini mais maintenant entre  $\sqrt{2E/m} \cos \theta$  et l'infini. Le résultat analytique est un peu lourd (voir exercice III) mais conduit à deux résultats essentiels, un écart à la loi de Maxwell (voir figure 3.10) et un écart à la loi de Knudsen qui peut être parfaitement ajusté par une loi en  $\cos^n \theta$  avec  $n > 1$ . La valeur du coefficient  $n$  est liée à la valeur de la barrière d'activation. De tels écarts sont expérimentalement observés lors de l'étude de la désorption de molécules diatomiques sur une surface. Nous présentons sur la figure 3.10 les lois d'émission angulaires ainsi enregistrées pour les systèmes  $H_2$ /métal pour lesquels une barrière de l'ordre de l'électron volt existe à la désorption. Les lois d'émission s'écartent de la loi de Knudsen pour suivre des lois en  $\cos^n \theta$  [15].

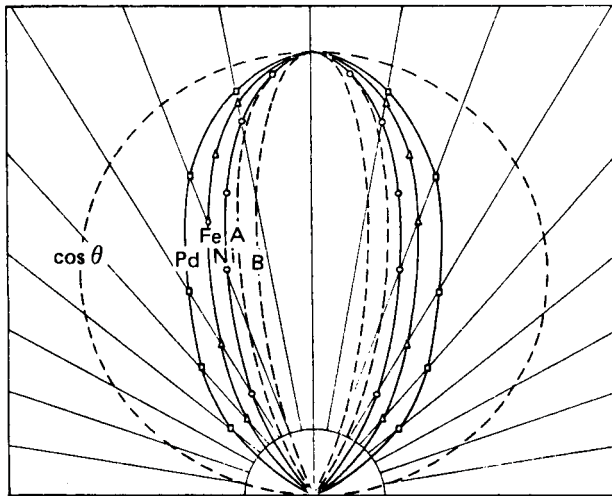


FIG. 3.10 – Lois d'émission angulaire mesurées lors de la désorption d'hydrogène  $H_2$  sur divers substrats. La loi d'émission s'écarte de la loi de Knudsen en  $\cos \theta$ . L'écart à la loi de Knudsen provient de l'énergie de dissociation (d'après [16]).

Sur la figure 3.11 est représentée la distribution expérimentale  $\partial J_{des}/\partial v$  (loi de Maxwell) enregistrée lors de la désorption de  $D_2$ /Ni [16]. Les ordonnées correspondent au nombre de particules par unité de temps, et l'abscisse au temps mis par les particules désorbées pour parcourir une certaine distance (quantité appelée temps de vol) et donc à l'inverse de leur vitesse  $v$ . Celle-ci est comparée à la loi de Maxwell pour la température de surface  $T = 1073$  K. Il est clair que dans ce cas les molécules désorbées ont une température moyenne plus grande que celle donnée par la loi de Maxwell.

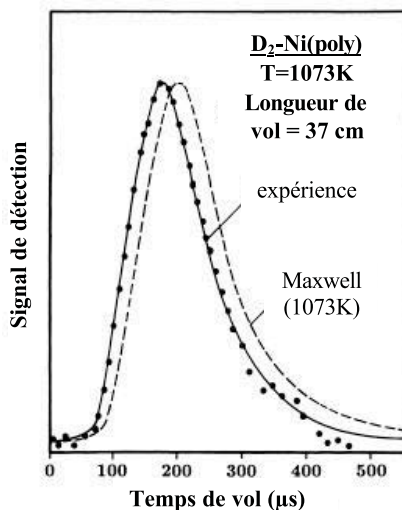


FIG. 3.11 – Mise en évidence par une expérience de mesure de temps de vol du comportement non maxwellien des particules désorbées (d'après [16]).

### 3.3 Isothermes d'adsorption et phases 2D

#### 3.3.1 Équilibre de phases bidimensionnelles

Considérons l'équilibre entre une couche adsorbée sur un solide inerte et une vapeur (tridimensionnelle). Le solide étant inerte peut être négligé et il suffit donc comme précédemment d'écrire l'égalité entre les potentiels chimiques de la couche adsorbée et de la vapeur. On est donc conduit à déterminer la fonction de partition puis le potentiel chimique de la phase adsorbée. Ce calcul est généralement difficile et nécessite un certain nombre d'approximations. On considérera deux cas simples selon que les atomes de la couche adsorbée interagissent entre eux ou pas.

##### 3.3.1.1 Cas sans interaction latérale : modèle de Fowler Guggenheim [17]

Considérons une couche 2D localisée sur un substrat offrant  $N_s$  sites d'adsorption possibles. On peut alors définir le taux de couverture de la surface par  $\theta = N_{ad}/N_s$  où  $N_{ad}$  est le nombre de particules adsorbées. La fonction de

partition des  $N_{ad}$  molécules peut s'écrire sous la forme générale :

$$\begin{aligned} Z^{\text{couche}} &= g(N_1 \dots N_j) \prod_j \left( f_j e^{\Phi_j/kT} \right)^{N_j} \\ &= \frac{N_s!}{N_1! N_2! \dots \left( N_s - \sum_i N_i \right)!} \left( f_1 e^{\Phi_1^{AB}/kT} \right)^{N_1} \\ &\quad \times \left( f_2 e^{\Phi_2^{AB}/kT} \right)^{N_2} \dots \left( f_j e^{\Phi_j^{AB}/kT} \right)^{N_j} \end{aligned}$$

expression dans laquelle  $g(N_1 \dots N_j)$  correspond au nombre de configurations de surface possible pour « ranger »  $N_{ad}$  particules sur  $N_s$  sites et  $f_i$  est la fonction de partition usuelle de la particule sur un site  $i$ . Le terme  $\Phi_i^{AB}$  est la différence d'énergie potentielle entre la particule sur un site  $i$  et la particule dans la vapeur (de façon analogue à  $\Phi$  dans le paragraphe 2.2). Dans un premier temps, on néglige l'énergie d'interaction entre particules adsorbées. De ce fait, ce terme d'énergie potentielle représente simplement l'énergie d'interaction verticale entre une particule adsorbée et le substrat sous-jacent. Nous verrons au paragraphe suivant comment tenir compte des interactions entre particules. Dans le cas où tous les sites de surfaces sont équivalents, on a :

$$g(N_{ad}) = \frac{N_s!}{N_{ad}! (N_s - N_{ad})!}.$$

Dans le cas où différents types de sites  $i = 1, 2, \dots, j$  existent à la surface, alors :

$$g(N_1 \dots N_j) = \frac{N_s!}{N_1! N_2! \dots \left( N_s - \sum_i N_i \right)!}$$

où  $\left( N_s - \sum_i N_i \right)$  représente le nombre de sites non occupés<sup>4</sup>. Le potentiel chimique  $\mu_i^{ad} = -kT \partial \ln Z^{\text{couche}} / \partial N|_T$  d'une particule adsorbée sur un site  $i$  devient alors :

$$\mu_i^{ad} = kT \left[ \ln \frac{\theta_i}{1 - \sum_i \theta_i} - \ln f_i - \frac{\Phi_i^{AB}}{kT} \right] \quad (3.24)$$

où  $\theta_i = N_i/N_s$  est le recouvrement partiel en particules  $i$ . L'équilibre chimique est atteint lorsque les potentiels chimiques sont égaux c'est-à-dire pour  $\mu_i^{ad} = \mu_i^{\text{gaz}}$ . On obtient ainsi avec (3.24) et (2.3) :

$$kT \left[ \ln \frac{\theta_i}{1 - \sum_i \theta_i} - \ln f_i - \frac{\Phi_i^{AB}}{kT} \right] = kT \ln \left[ \frac{P_i}{kT} \frac{h^3}{(2\pi m kT)^{3/2}} \frac{1}{f^{\text{vap}}} \right]$$

---

<sup>4</sup>Notons que par la suite nous utiliserons toujours l'approximation de Stirling valable pour les grands nombres :  $\ln N! \approx N \ln N - N$ .

où  $P_i$  est la pression partielle correspondant à l'espèce  $i$ , et  $f^{\text{vap}}$  la partie non translationnelle de la fonction de partition de la vapeur (pour un gaz parfait,  $f^{\text{vap}} = 1$ ). On obtient ainsi à l'équilibre :

$$\frac{\theta_i}{1 - \sum_i \theta_i} = \frac{P_i}{P_0} e^{\Phi_i^{AB}/kT} \quad (3.25)$$

où

$$P_0 = \frac{kT}{h^3} (2\pi mkT)^{3/2} \frac{f^{\text{vap}}}{f_i} \quad (3.26)$$

Le calcul du rapport  $f^{\text{vap}}/f_i$  nécessite un certain nombre d'approximations supplémentaires, notamment pour le calcul de  $f_i$ . On peut éventuellement l'estimer en supposant qu'une molécule adsorbée est en fait composée d'un oscillateur vibrant perpendiculairement à la surface combiné à un mouvement de translation 2D confiné sur une aire  $A$ . On obtient ainsi naturellement pour  $T \gg T_E = \frac{h\nu}{k}$  :

$$f_i = \left( \frac{kT}{h\nu} \right) \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right) A \quad (3.27)$$

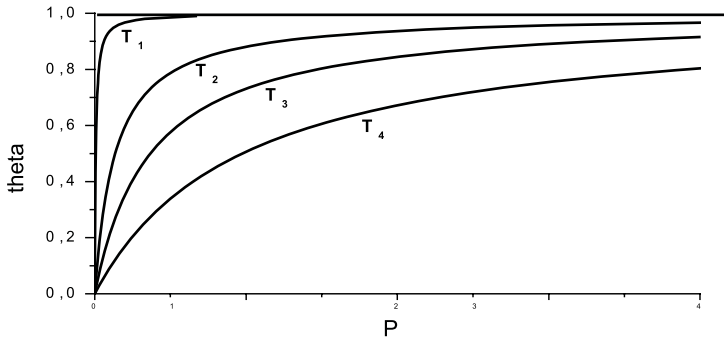
où l'on reconnaît, dans l'approximation des hautes températures  $T \gg T_E$ , la fonction de partition de vibration  $(kT/h\nu)^n$  (avec  $n = 3$  pour un cristal d'Einstein tridimensionnel (voir (2.4)) et  $n = 1$  ici puisque la particule ne peut vibrer que perpendiculairement à la surface) et la fonction de partition d'un gaz parfait bidimensionnel (voir [9]). Un cas particulier d'importance est lorsque tous les sites de surface sont équivalents. Dans ce cas, l'expression (3.25) s'écrit simplement :

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = \frac{P}{P_0} e^{\Phi^{AB}/kT} \quad (3.28)$$

connue sous le nom d'isotherme de Langmuir<sup>5</sup> [18]. On peut pour chaque valeur de la température tracer le taux de recouvrement en fonction de la pression du gaz. On obtient ainsi une série de courbes connues sous le nom d'isothermes d'adsorption de Langmuir dont des exemples sont montrés sur la figure 3.12 (et exercice VII).

Aux faibles recouvrements  $\theta \ll 1$ ,  $\theta$  est proportionnel à la pression  $P$ ; aux fortes pressions  $\theta$  tend vers l'unité ce qui signifie que tous les sites sont occupés. À pression constante, le taux de recouvrement diminue lorsque la température augmente, ce qui signifie simplement que plus la température est élevée, plus l'agitation thermique tend à arracher les atomes des sites de surface pour les transférer dans la vapeur.

<sup>5</sup>Notons qu'une telle expression peut être obtenue plus simplement comme l'a fait originellement Langmuir en écrivant qu'à l'équilibre la vitesse d'adsorption  $v_{ad} = k_{ad}PN(1 - \theta)$  (proportionnelle à la pression et au nombre de sites vacants) est égale à la vitesse de désorption  $v_{des} = k_{des}N\theta$  (proportionnelle au nombre d'entités adsorbées), soit  $\theta = KP/(1 + KP)$  avec  $K = k_{ad}/k_{des}$ .

FIG. 3.12 – Isothermes de Langmuir (3.28) avec  $T_1 < T_2 < T_3 < T_4$ .

### 3.3.1.2 Cas avec interaction latérale : modèle de champ moyen

Lorsque l'interaction latérale entre atomes adsorbés n'est plus négligeable, l'énergie de chaque particule adsorbée dépend du nombre exact de ses voisins. Nous ne considérerons que le cas où tous les sites de surface sont équivalents<sup>6</sup>. Dans ce cas, la façon la plus simple de procéder consiste (i) à ne tenir compte que des premiers voisins, (ii) à remplacer l'énergie d'interaction de chaque particule  $i$  avec ses voisines par une énergie moyenne fonction du nombre moyen de voisins (théorie de champ moyen). Nous écrirons cette énergie d'interaction sous la forme :

$$\Phi = \Phi^{AB} + z\theta\Phi^{AA} \quad (3.29)$$

où  $\Phi^{AB}$  est l'énergie d'interaction verticale entre un atome adsorbé A et le substrat sous-jacent B,  $\Phi^{AA}$  l'énergie d'interaction, dite latérale, entre deux atomes adsorbés,  $z$  le nombre de proches voisins compte tenu de la structure de la couche, et bien évidemment  $z\theta$  le nombre moyen de proches voisins compte tenu du recouvrement  $\theta$  à la surface. Dans ce cas, l'expression de l'isotherme (3.28) devient :

$$\frac{\theta}{1-\theta} = \frac{P}{P_0} e^{(\Phi^{AB} + z\theta\Phi^{AA})/kT} \quad (3.30)$$

L'isotherme (3.30) est généralement appelée isotherme de Bragg-Williams, de Fowler-Guggenheim ou de Fowler-Frumkin (lorsque  $\Phi^{AA} > 0$ ). À faible recouvrement, c'est-à-dire lorsque les interactions latérales sont négligeables (le nombre moyen de proches voisins tend vers zéro), on retrouve l'expression de l'isotherme de Langmuir (3.28). L'allure générale de l'isotherme  $\theta(P)$  est montrée sur la figure 3.13 :

<sup>6</sup>Le calcul de la fonction de partition dans le cas général est un problème très difficile que l'on ne sait généralement pas résoudre exactement.

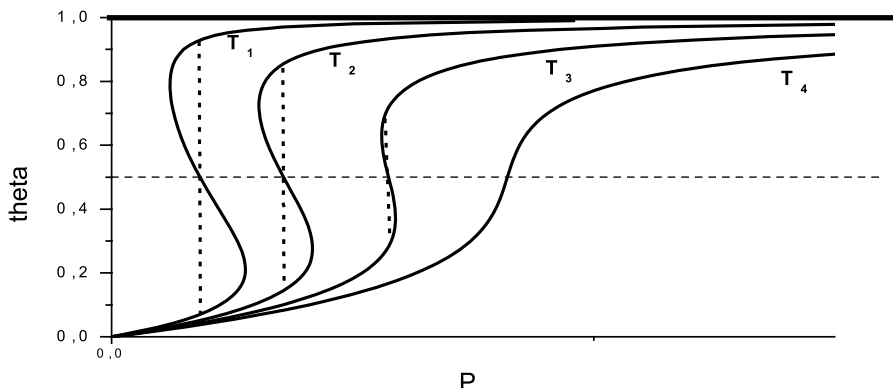


FIG. 3.13 – Isothermes de Bragg-Williams (3.30). Les traits pointillés verticaux correspondent aux états stables (la boucle de Van der Waals associée n'ayant aucun sens physique) et donc à la transition entre un état dilué et un état dense. Noter qu'au-delà d'une certaine température critique, il n'y a plus de transition brutale.

À faible recouvrement, toutes les isothermes sont tangentes aux isothermes de Langmuir correspondantes ( $\Phi^{AA} = 0$ ). Cependant lorsqu'on augmente la pression, l'isotherme s'écarte de l'isotherme de Langmuir<sup>7</sup>. Il est intéressant de calculer la dérivée  $d\theta/dP$  de l'isotherme en  $\theta = 1/2$ . Cette dérivée devient infinie pour une température critique  $T_c = z\Phi^{AA}/4k$ . En dessous de cette température, l'isotherme présente une boucle de Van der Waals<sup>8</sup> qui caractérise une instabilité. En fait la boucle n'a pas de signification physique et le système subit plutôt une transition verticale abrupte représentée par les pointillés. Cette transition entre un état dilué et un état dense est du premier ordre. De telles isothermes à marche à  $T < T_c$  sont présentées sur la figure 3.14 dans le cas du Xe sur le graphite (0001) [19].

La pression à laquelle apparaît cette transition entre un état dilué et un état dense est appelée pression d'équilibre de la phase 2D; elle est donnée par l'expression précédente pour  $\theta = 1/2$ , c'est-à-dire :

$$P_{2D} = P_0 e^{-\varphi_{1/2}/kT} \quad (3.31)$$

où  $\varphi_{1/2} = \Phi^{AB} + \frac{z}{2}\Phi^{AA}$  est l'énergie nécessaire pour détacher une molécule étrangère B située en position de pas répétable sur le substrat A (voir (2.10)). On peut alors définir le potentiel chimique d'une couche bidimensionnelle par

<sup>7</sup>Pour  $\Phi^{AA} < 0$  l'écart est vers les faibles recouvrements, pour  $\Phi^{AA} > 0$  l'écart est vers les forts recouvrements.

<sup>8</sup>Par analogie avec la condensation d'un gaz 3D donnant la même forme d'isotherme à condition de remplacer  $\theta$  par le volume (et de tourner la figure de  $90^\circ$  pour être en adéquation avec la présentation traditionnelle 3D).

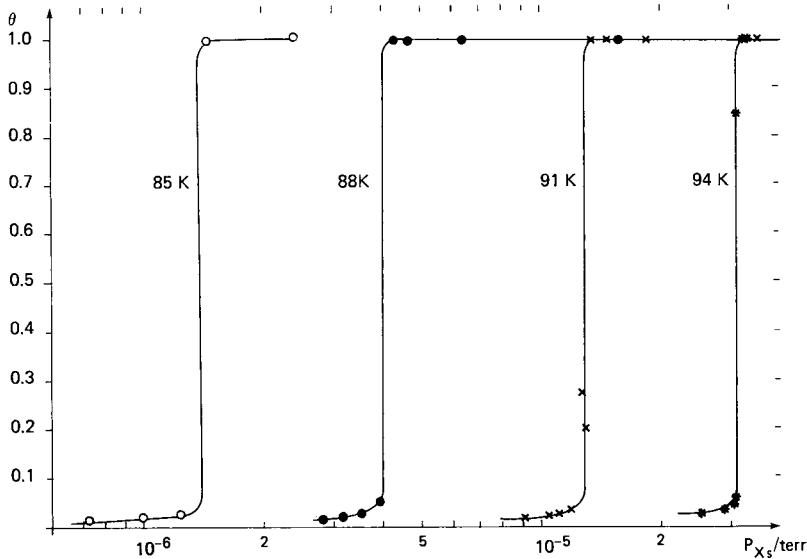


FIG. 3.14 – Isothermes à une marche Xe/graphite (d'après [19]) mesurées pour  $P \ll P_{3D}$ .

l'expression :

$$\mu_{2D} = kT \ln \frac{P_{2D}}{P_0} \quad (3.32)$$

Au-delà de  $T_c$ , les isothermes ne présentent qu'un point d'inflexion en  $\theta = 1/2$  et on passe de façon continue de l'état dilué à l'état dense. Ce comportement est analogue à celui observé dans le cas des équilibres entre phase 3D où au-delà d'une certaine température critique, on ne peut plus distinguer le gaz du liquide par exemple. Dans le cas qui nous intéresse, on parlera donc de transition entre un gaz 2D et un solide 2D en dessous du point critique bidimensionnel.

Dans le cadre de ce modèle simple, seule la transition gaz 2D, solide 2D est prédite. Ce n'est pas le cas dans la réalité plus complexe où l'adsorption peut ne pas être localisée. On peut observer des phases 2D semblables aux phases liquides 3D ainsi que des transitions de phase commensurable/incommensurable selon les relations entre l'adsorbat et le substrat. Nous reviendrons sur ce point au paragraphe 3.4.

### 3.3.2 Conditions de stabilité de la couche adsorbée

Utilisant le modèle de champ moyen précédent, il est possible de déterminer la pression d'équilibre d'une phase 2D adsorbée  $P_{2D} = K \exp[-\varphi_{1/2}/kT]$  où  $\varphi_{1/2}$  est le travail nécessaire pour détacher une molécule située en position

de pas répétable. Pour un cristal de Kossel ( $z = 4$ ), cette relation devient :

$$P_{2D} = P_0 \exp [-(\Phi_{AB} + 2\Phi_{AA})/kT] = P_0 \exp [\mu_{2D}/kT]$$

où  $\Phi^{AB}$  est l'énergie d'interaction verticale entre A et B,  $\Phi^{AA}$  l'énergie d'interaction latérale dans la couche 2D,  $P_0$  un facteur de proportionnalité dépendant de la température et des entropies de vibration et de translation et  $\mu_{2D}$  le potentiel chimique du cristal 2D (voir (3.32)). La pression d'équilibre d'un cristal 3D infini ( $\Phi^{AB} = \Phi^{AA}$ ) serait de même pour un cristal de Kossel :

$$P_{3D} = P'_0 \exp [-3\Phi_{AA}/kT] = P'_0 \exp [\mu_{3D}/kT] \quad (3.33)$$

Moyennant quelques approximations supplémentaires (égalité des entropies de vibration et de rotation pour une molécule adsorbée ou dans son propre cristal 3D d'où  $P_0 = P'_0$ ), on en déduit le rapport de la pression à saturation de la couche A (adsorbée sur B) sur la pression à saturation d'un cristal infini de A :

$$P_{2\infty}/P_{3\infty} = \exp [-(\Phi_{AB} - \Phi_{AA})/kT] = \exp [(\mu_{2D} - \mu_{3D})/kT] = \exp (\Delta\mu_{2D}/kT) \quad (3.34)$$

ainsi la phase 2D est elle plus stable que la phase 3D ( $P_{2D}/P_{3D} < 1$ ) lorsque  $kT < \Phi^{AA} < \Phi^{AB}$ , c'est-à-dire lorsque :

$$\Delta\mu_{2D} = \mu_{2D} - \mu_{3D} = \Phi^{AA} - \Phi^{AB} < 0 \quad (3.35)$$

En d'autres termes, lorsqu'on ne considère que les proches voisins dans un cristal de Kossel, la condition de croissance bidimensionnelle  $\Phi^{AA} < \Phi^{AB}$  exprime simplement que l'interaction adsorbat/substrat doit être plus forte que l'interaction entre particules d'adsorbat. Dans ces conditions il semble évident que pour minimiser son énergie totale le système aura intérêt à développer une grande interface entre A et B plutôt que des édifices tridimensionnels de A. Cet argument peut être illustré de façon différente en confondant (à température nulle) énergie de surface et énergie de liaisons coupées. Dans ce cas, on obtient (toujours dans un modèle proches voisins) :

$$\Delta\mu_{2D} = \Phi^{AA} - \Phi^{AB} = (2\gamma_A - \beta) a^2 \quad (3.36)$$

où  $a^2$  est l'aire occupée par un atome de A,  $\gamma_A$  l'énergie de la surface de A parallèle à l'interface AB et  $\beta$  l'énergie d'adhésion de A/B. Appliquant la relation de Dupré [20]  $\beta = \gamma_A + \gamma_B - \gamma_{AB}$  (voir partie 6), la condition nécessaire pour avoir une couche 2D s'écrit :

$$\Delta\mu_{2D} = (2\gamma_A - \beta) = \gamma_A + \gamma_{AB} - \gamma_B < 0 \quad (3.37)$$

Ainsi, la stabilité de la couche 2D est-elle gouvernée par les valeurs relatives des énergies de surface et d'interface de A et B. Lorsque l'énergie totale du



système A/B est minimisée par le développement d'une grande surface de A au détriment de celle de B ( $\gamma_A + \gamma_{AB} < \gamma_B$ ), le mouillage est dit parfait ou plus que parfait et la croissance s'effectue, à sous-saturation, par la formation successive de couches bidimensionnelles. Dans le cas contraire de mouillage imparfait, l'énergie totale est minimisée par la formation à sursaturation, de cristallites tridimensionnels de A. Le mode de croissance est donc déterminé par le signe de la quantité  $(2\gamma_A - \beta) = \gamma_A + \gamma_{AB} - \gamma_B < 0$  (notons que ce critère fut établi pour la première fois par Bauer [21]). Nous verrons plus loin qu'il est possible d'établir le même critère à partir du théorème de Wulff (voir partie 6) décrivant la forme d'équilibre d'un cristal 3D.

Soulignons que dès lors que l'on ne considère plus un simple modèle proches voisins, le lien entre les énergies de surface et les énergies de liaison est moins simple (voir par exemple partie I, paragraphe 1.3 lorsqu'on prend en compte d'autres voisins). Néanmoins, l'énergie de surface d'un matériau reste bien évidemment liée à son énergie de cohésion. Ainsi plus l'énergie de cohésion est grande (plus sa température de fusion est élevée), plus l'énergie de surface sera grande (voir partie I, paragraphe 1.3.4.1). Par conséquent on peut s'attendre à une croissance bidimensionnelle pour un matériau A ayant une température de fusion bien inférieure à celle de son substrat. Les choses ne sont en fait pas si simples, car (i) d'éventuelles reconstructions de surface peuvent abaisser considérablement (10 %) les énergies de surface des faces non reconstruites, (ii) les contraintes de surface peuvent participer au processus, et enfin (iii) la cinétique de croissance peut intervenir. Ces différents points seront abordés dans la dernière partie de cet ouvrage.

### 3.3.3 Adsorption en multicouches

Dès lors que la couche adsorbée est complète, le substrat recouvert d'une couche peut faire office d'un nouveau substrat pour une adsorption ultérieure en deuxième couche. La différence essentielle avec le cas précédent réside dans l'énergie d'interaction verticale adsorbat/substrat qui est maintenant partiellement écrantée par la couche intermédiaire. En d'autres termes, l'énergie d'interaction doit maintenant dépendre du nombre de couches  $n$  entre l'adatom et le substrat, on l'écrira donc  $\Phi^{AB}(n)$ . D'autres couches 2D pourront donc successivement se former à sous-saturation tant que le critère (3.35) écrit sous la forme :

$$\Delta\mu_{2D}(n) = \Phi^{AA} - \Phi^{AB}(n) < 0 \quad (3.38)$$

est vérifié. L'énergie d'interaction verticale  $\Phi^{AB}(n) > \Phi^{AA}$  va progressivement diminuer avec  $n$  en tendant asymptotiquement vers l'énergie d'interaction latérale  $\Phi^{AA}$ . Des marches successives correspondant aux transitions état dilué/état dense dans chaque couche vont donc apparaître à des pressions tendant asymptotiquement vers la pression d'équilibre de l'édifice tridimensionnel. Une telle isotherme à marches est présentée sur la figure 3.15. Chaque couche 2D croît à sous-saturation  $\Delta\mu_{2D}(n) < 0$  et à l'équilibre ( $\Delta\mu_{2D} = 0$ )

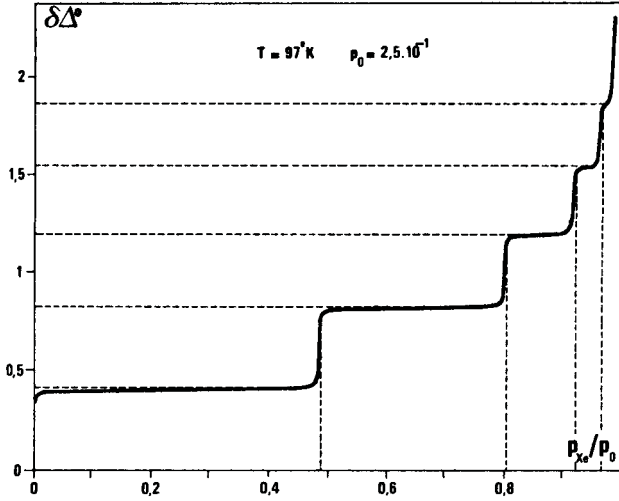


FIG. 3.15 – Exemples d’isothermes à marches (Xe/graphite) mesurées par ellipsométrie ( $\delta\Delta$  est la variation de phase; voir partie 3 chapitre 6). On voit nettement cinq marches correspondant à la formation de cinq couches à sous-saturation (d’après [22]) (ici  $P_{3D}$  est noté  $P_0$ ).

le nombre de couches tend vers l’infini (nous verrons par la suite que ce n’est pas le cas lorsque les couches emmagasinent de l’énergie élastique).

Une telle isotherme à marches peut être facilement décrite en considérant un processus dans lequel on forme  $n$  couches (hauteur  $a$ ) de A sur un substrat B. La variation d’énergie libre (par unité de surface) lors de ce processus s’écrit tout simplement comme la somme de la variation d’énergie de surface et de la variation de potentiel chimique dû à la condensation des couches de A (figure 3.16).



FIG. 3.16 – Processus thermodynamique de formation puis d’adhésion d’une couche 2D sur un substrat étranger.

Lors du processus, (i) on condense  $n$  couches de A à partir d’un réservoir, la différence de potentiel chimique (par atome) entre le réservoir et les couches est notée  $\Delta\mu$ , (ii) on crée deux surfaces de A d’énergie  $\gamma_A$ , (iii) on fait adhérer le film A sur le substrat B en dépensant une énergie d’adhésion  $\beta$  (voir formule

de Dupré partie 6). On obtient ainsi la variation d'énergie par unité de surface de A lors du processus :

$$\Delta F = (2\gamma_A - \beta) f(n) - an\Delta\mu \quad (3.39)$$

On reconnaît dans cette expression le coefficient de mouillage  $2\gamma_A - \beta = \gamma_A + \gamma_{AB} - \gamma_B$  puisque dans le processus on a créé une surface A, une interface AB et fait disparaître une surface B. Par ailleurs nous avons introduit une dépendance du coefficient de mouillage avec le nombre de couches tel que nous le suggérions précédemment. L'état d'équilibre est obtenu pour  $d\Delta F/dn = 0$ , soit pour  $df/dn = a\Delta\mu/(2\gamma_A - \beta)$ . Considérons par exemple que les interactions entre couches sont de type exponentiel, auquel cas  $f(n) = 1 - e^{-n/\zeta}$  avec  $\zeta \approx 1$  (voir la fusion de surface dans la partie 1). Dans ce cas le nombre de couches à l'équilibre s'écrit [23, 24] :

$$\frac{n^*}{\zeta} = \ln \left[ \frac{2\gamma_A - \beta}{a\Delta\mu} \right] \quad (3.40)$$

Cette expression<sup>9</sup> permet de retrouver deux caractéristiques essentielles de l'isotherme à marches, à savoir : (i) puisque  $2\gamma_A - \beta < 0$  (condition de stabilité des couches 2D), la croissance ne peut avoir lieu qu'à sous-saturation  $\Delta\mu < 0$  par rapport au réservoir infini, (ii) chaque couche  $n$  croît à un potentiel chimique caractéristique  $a\Delta\mu_n = (2\gamma_A - \beta) \exp(-n)$ .

## 3.4 Transitions de phases bidimensionnelles

### 3.4.1 Diagramme de phase 2D

L'ensemble des propriétés thermodynamiques d'un corps est contenu dans son diagramme de phase. Nous donnons par exemple sur la figure 3.17 un diagramme de phase 3D classique obtenu en explorant l'espace  $N, T$  (où  $N$  est le nombre de molécules déposées).

On peut y reconnaître les trois états usuels de la matière, solide, liquide, gaz ainsi que les zones de coexistence entre deux états. Une des caractéristiques de ce type de diagramme réside dans le point critique ( $T_c$ ) au-delà duquel on ne peut plus distinguer le gaz du liquide (fluide supercritique), une autre dans l'existence du point triple ( $T_t$ ) où peuvent coexister trois phases, solide, liquide, gaz.

On peut maintenant s'intéresser aux propriétés thermodynamiques d'une couche bidimensionnelle déposée sur un substrat inerte. On peut à cette fin ne déposer qu'une monocouche de A sur un substrat étranger, ou imaginer une expérience de pensée dans laquelle on dépose une grande quantité de

---

<sup>9</sup>Notons que bien évidemment l'expression (3.40) dépend du potentiel utilisé. Nous encourageons le lecteur à établir la formule équivalente pour un potentiel de Van der Waals et d'analyser les différences et similitudes entre les deux formules.

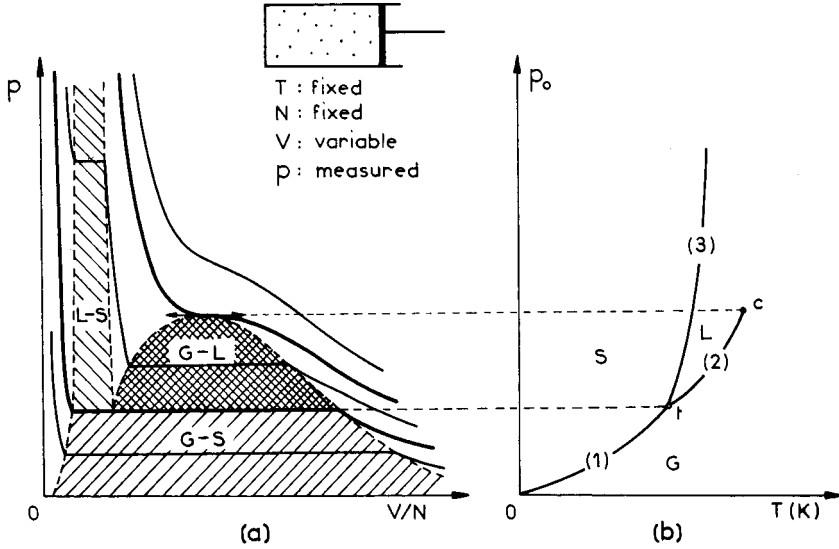


FIG. 3.17 – Exemple de diagramme de phase 3D représenté dans un diagramme PV (gauche) ou PT (droite) (d'après [25]).

A sur B, puis on diminue l'épaisseur de A à température constante. Lors de l'expérience, la pression reste constante jusqu'à ce que ne restent que quelques couches de A sur la surface. On enregistre alors une baisse de pression chaque fois qu'une couche entière de A est enlevée (on parcourt l'isotherme de la figure 3.15 en sens inverse) jusqu'à ce qu'il ne reste qu'une couche de A sur B. On peut alors à nouveau explorer l'espace  $N, T$  et tracer un diagramme de phase 2D (voir figure 3.18 dans le cas Xe/graphite) (pour une revue voir [25]).

Il est alors curieux de constater que le diagramme de phase 2D ainsi enregistré est très proche du diagramme 3D correspondant. On y retrouve plusieurs zones de coexistence de deux phases, des lignes d'équilibre entre deux phases, un point triple  $T_t(2D)/T_t(3D) \approx 0,4$  et un point critique  $T_c(2D)/T_c(3D) \approx 0,3$  conduisant à penser que sur la surface peuvent exister, selon les conditions expérimentales, plusieurs phases 2D analogues au solide, liquide et gaz tridimensionnels usuels. Il est bien évidemment possible de mesurer les propriétés physiques de chacun de ces états (par exemple la mobilité de leurs atomes, leur structure, leur ordre à grande distance...). On constate alors que l'on peut effectivement définir sur la surface un état de la matière ordonnée à grande distance dans lequel les molécules sont peu mobiles (état cristallin 2D), un état désordonné à grande distance où les molécules sont mobiles (état liquide 2D), et un état désordonné où les molécules sont très mobiles (état gazeux 2D).

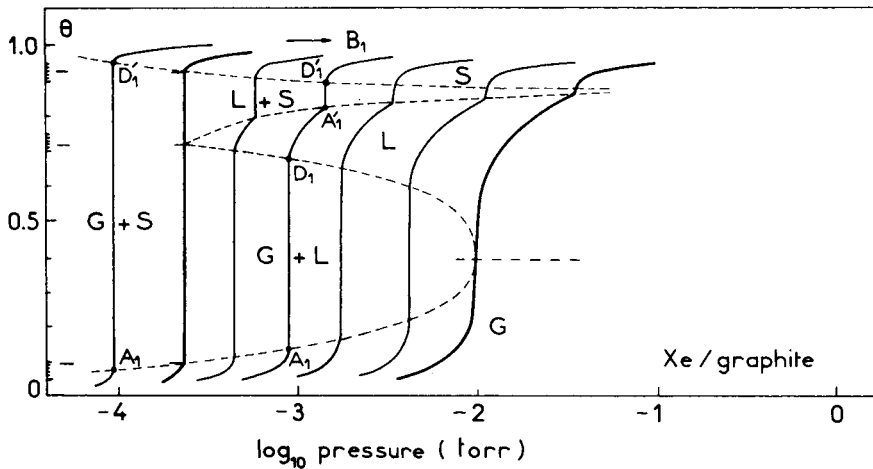


FIG. 3.18 – Diagramme de phase 2D Xe/graphite (d'après [26]) (G pour gaz, L pour liquide, S pour solide).

Il est donc possible de définir une phase 2D, ainsi que des transitions de phase 2D. Soulignons cependant que pour cela il est nécessaire que la surface adsorbante soit régulière à l'échelle atomique et constituée de plages suffisamment étendues pour que l'on puisse parler de phases au sens de Gibbs, c'est-à-dire que leurs propriétés ne dépendent pas de leur taille latérale. C'est pour cette raison que les premières études de transition de phase 2D ont été effectuées par adsorption sur des substrats de graphite qui, du fait de leur structure lamellaire présentent, par clivage, des surfaces extrêmement régulières à l'échelle atomique (rugosité quasi nulle).

L'étude des propriétés thermodynamiques des phases 2D a fait l'objet d'un grand nombre de travaux expérimentaux et théoriques. Dans tous les cas où les interactions entre le substrat et le solide sous-jacent sont faibles ou négligeables (c'est-à-dire dans tous les cas où on peut considérer le dépôt comme réellement bidimensionnel, ce qui n'est pas toujours vérifié), les effets de réduction de dimensionnalité sont ainsi bien compris. C'est le cas des rapports  $T_t(2D)/T_t(3D) \approx 0,4$  et  $T_c(2D)/T_c(3D) \approx 0,3$ , ou du comportement de la capacité calorifique des solides 2D qui à basse température varie en  $T^2$  dans le cas bidimensionnel au lieu de la variation en  $T^3$  dans le cas tridimensionnel (pour une revue, voir [25, 26]).

### 3.4.2 Effets du substrat

On peut globalement considérer deux types de couple adsorbat/substrat. Dans la première famille, les interactions adsorbat, substrat sont négligeables et l'adsorbat peut être considéré comme réellement bidimensionnel (lorsqu'une

simple monocouche est déposée). C'est le cas par exemple des solides incommensurables avec leur substrat. Dans la deuxième famille, les atomes de la phase adsorbée sont localisés dans une structure régulière déterminée par la corrugation à l'échelle atomique du substrat. Ces effets de substrat peuvent bien évidemment dépendre de la température à laquelle on travaille. Nous présentons par exemple sur la figure 3.19 le diagramme de phase du krypton sur du graphite dans lequel apparaît une nouvelle transition de phase entre un solide commensurable ( $S_c$ ) et un solide incommensurable ( $S_i$ ). La figure 3.20 montre l'isotherme correspondante, sur lequel on voit effectivement une marche supplémentaire due à la transition commensurable/incommensurable.

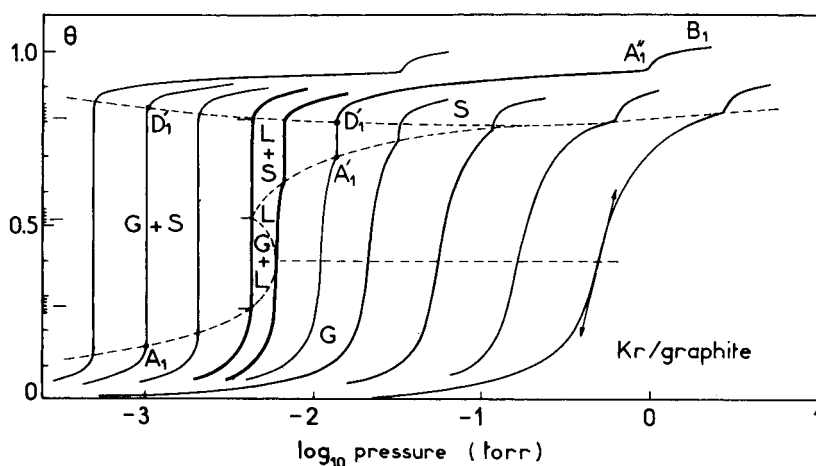


FIG. 3.19 – Diagramme de phase 2D Kr/graphite avec transition de phase entre un solide commensurable ( $S_c$ ) et un solide incommensurable ( $S_i$ ) entre les points  $A_1$  et  $B_1$  (d'après [19, 27]).

Lorsque les molécules adsorbées n'ont pas une forme sphérique, elles peuvent prendre plusieurs orientations différentes sur le substrat. Selon les conditions expérimentales, l'orientation des molécules peut changer, conduisant à des diagrammes de phase complexes où par exemple apparaissent plusieurs phases solides. C'est le cas par exemple de l'adsorption de NO ou  $C_2H_6$  sur le graphite [28, 29].

### 3.4.3 Transition 2D $\rightarrow$ 3D

#### 3.4.3.1 Passage continu 2D-3D

Nous venons de voir que la thermodynamique des phases 2D était proche de celle des états 3D, la plupart des phénomènes pouvant être simplement

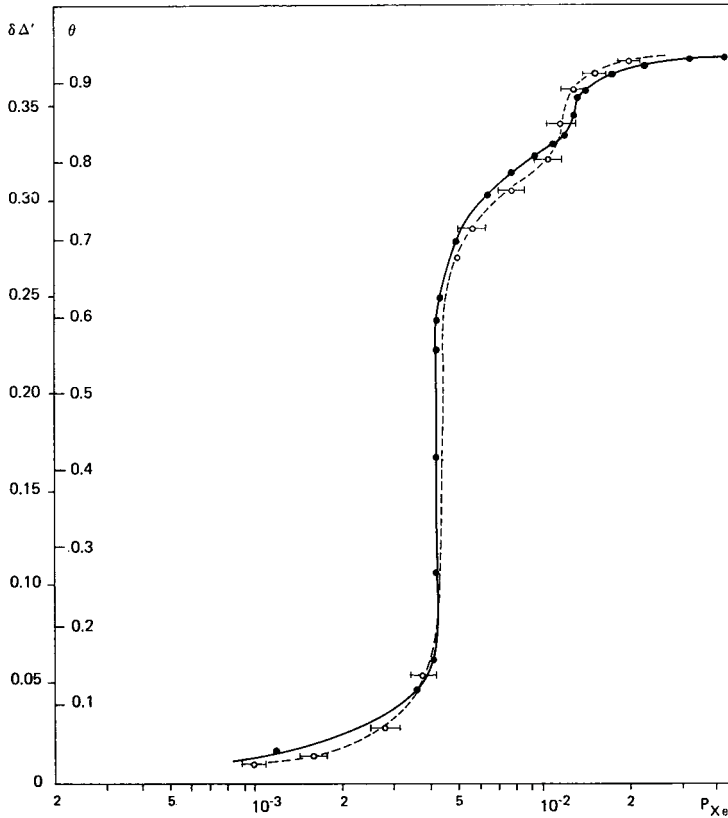


FIG. 3.20 — Isotherme Kr/graphite avec apparition d'une « sous-marche » correspondant à une transition solide commensurable/solide incommensurable (d'après [27]).

décrits par la réduction de dimensionnalité. On peut légitimement se poser la question de l'évolution des propriétés lors du passage de la phase 2D vers la phase 3D lorsqu'on augmente le nombre de couches. À cette fin, nous considérerons trois grandeurs évoluant lors du passage 2D → 3D. Il s'agit de la température critique  $T_c$ , de la longueur de cohérence et de la capacité calorifique. Nous verrons ainsi que la dimension ( $2 < d < 3$ ) du film déposé dépend en fait de la propriété mesurée.

Lorsqu'on augmente l'épaisseur déposée, les interactions entre couches abaissent l'énergie libre du système. Ainsi, lorsque l'épaisseur augmente, la température critique augmente elle aussi de façon à retrouver la température critique 3D. De ce fait, si par exemple on prend pour critère de dimensionnalité la valeur de la température critique, le film évolue continûment d'un

vrai état 2D vers un vrai état 3D en passant par des états intermédiaires de dimensions comprises entre 2 et 3.

Un autre critère de dimensionnalité peut être défini à partir des fluctuations statistiques autour du point critique. En effet, lorsqu'on approche de la température  $T_c$  les fluctuations de densité (par exemple) s'étendent sur de grandes distances. La distance sur laquelle s'étendent ces fluctuations est appelée longueur de cohérence et varie en  $(T_c - T)^{-\nu}$  avec  $\nu \approx 0,63$  pour un solide 3D. Pour des températures beaucoup plus faibles que la température critique, la longueur de cohérence est beaucoup plus faible que l'épaisseur du film de sorte que les effets de dimension sont quasi négligeables. De ce fait, le diagramme de phase 2D ressemble beaucoup au diagramme 3D [30]. Lorsqu'on approche  $T_c$ , la longueur de cohérence augmente et peut devenir comparable à l'épaisseur du film. Le diagramme de phase 2D est alors beaucoup modifié par rapport au diagramme 3D. C'est pour cette raison que loin de  $T_c$  les courbes de coexistence entre phases 2D sont très semblables aux courbes de coexistence entre phases 3D et changent graduellement en s'approchant de  $T_c$ .

Un autre effet de la réduction de dimensionnalité peut être étudié à travers l'évolution de la capacité calorifique des solides en fonction de la température [31]. Pour des températures beaucoup plus petites que la température d'Einstein, cette capacité passe continûment d'une loi en  $T^2$  pour un solide 2D à une loi en  $T^3$  pour un solide 3D.

Les exemples ci-dessus montrent que la dimensionnalité du film dépend de la propriété étudiée. Un film peut déjà avoir un caractère 3D vis-à-vis d'une certaine propriété, mais pas vis-à-vis d'une autre propriété pour laquelle sa dimension est comprise entre 2 et 3. Nous n'avons cité ici que des propriétés thermodynamiques mais c'est aussi le cas pour d'autres propriétés par exemple électroniques.

### 3.4.3.2 Transition discontinue 2D-3D

Soulignons que l'un des premiers critères pour avoir une croissance 2D réside dans l'abaissement de l'énergie libre du système lors de la croissance 2D (voir critère (3.35)). Ceci n'est pas toujours le cas. Lorsque les interactions entre atomes de l'adsorbat sont plus importantes que les interactions adsorbat/substrat (c'est-à-dire  $\Delta\mu_{2D} > 0$ ), le système adsorbé a, pour des raisons énergétiques, intérêt à former des gouttes ou des cristaux par condensation 3D. Dans ce cas, aucune phase 2D ne peut exister à la surface et on dit que l'adsorbat ne mouille pas son substrat. Un cas très familier est celui du mercure déposé sur du verre, qui forme immédiatement des gouttes 3D sans passer par un intermédiaire 2D. Dans d'autres cas, le mouillage peut être incomplet dans le sens où les premières couches déposées sont 2D puis au-delà d'une certaine épaisseur déposée, la condensation 3D devient préférable. Une telle transition de mouillage apparaît naturellement lorsque le film déposé et le substrat ont un paramètre cristallographique différents et interagissent fortement (adsorption localisée). Dans ce cas, les atomes de l'adsorbat se mettent sur des sites



privilégiés du réseau sous-jacent ; de ce fait lorsque le nombre de couches 2D augmente, le film emmagasine une certaine énergie élastique. Cette énergie élastique ne peut pas croître indéfiniment et au-delà d'une certaine épaisseur critique le système abaissera son énergie totale en formant des gouttes ou îlots 3D sur un certain nombre de sous-couches 2D (nous reviendrons sur ce point dans la partie 6). Bien évidemment tous ces phénomènes dépendent de la température, de telle sorte que peuvent apparaître des transitions de mouillage ou de démouillage avec la température (pour une revue voir [32]).

## Bibliographie

- [1] J. de Boer, *Adv. Colloid. Sci.* **3**, 1 (1950)
- [2] A. Einstein, *Ann. Phys.* **33**, 1275 (1910)
- [3] W. Kossel, *Nachrichten der Gesellschaft der Wissenschaften Göttingen, Mathematische Physikalische Klasse Band 1927*, p. 135
- [4] I. Stranski, R. Kaischew, *Z. Phys. Chem. B* **26**, 114 (1934)
- [5] I. Stranski, *Z. Phys. Chem. B* **11**, 342 (1931)
- [6] I. Stranski, *Ann. Univ. Sofia* **24**, 297 (1927)
- [7] R. Kaischew, *J. Cryst. Growth* **51**, 643 (1981)
- [8] I. Frenkel, T. Kontorova, *J. Phys. (USSR)* **1**, 137 (1939)
- [9] F. Frank, J. van der Merwe, *Proc. Roy. Soc. London A* **198**, 205 et 216 (1949)
- [10] J. Villain, A. Pimpinelli, *Physique de la croissance cristalline*, Aleaz Saclay, Eyrolles, 1995, p. 65
- [11] G. LeLay, M. Manneville, R. Kern, *Surf. Sci.* **65**, 261 (1977)
- [12] G. Comsa, R. David, *Surf. Sci. Reports* **5**, 145 (1985)
- [13] G. Comsa, *J. Chem. Phys.* **48**, 3235 (1968)
- [14] G. Comsa, *Proc. 7th Int. Vacuum Congr. & 3rd Int. Conf. On solid surfaces*, Vienna (1997), p. 1317
- [15] W. van Willigen, *Phys. Lett. A* **28**, 80 (1968)
- [16] A. Dabiri, T. Lee, R. Stickney, *Surf. Sci.* **26**, 522 (1971)
- [17] R. Fowler, E. Guggenheim, *Statistic thermodynamics*, Cambridge Univ. Press, 1965
- [18] I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.* **38**, 2221 (1916) & *Phys. Rev.* **8**, 149 (1916)
- [19] A. Thomy, X. Duval, J. Regnier, *Surf. Sci. Reports* **1**, 1 (1981)
- [20] A. Dupré, *Théorie mécanique de la chaleur*, Gauthier-Villard, 1869, p. 369
- [21] E. Bauer, *Z. Krist* **110**, 372 (1958)
- [22] G. Quentel, J.M. Rickard, R. Kern, *Le vide – les Couches minces* **164**, 65 (1973)
- [23] R. Kern, *Interfacial aspects of phase transformation*, edited by B. Mutaftschiev, Reide, Dordrecht, 1981, p. 287
- [24] R. Kern, G. Lelay, J.J. Metois, *Basic mechanisms in the early stages of epitaxy*, in *Current topics in Material Science*, vol. 3, edited by E. Kaldis, North Holland Amsterdam, 1987, p. 145
- [25] A. Thomy, X. Duval, *Surf. Sci.* **299/300**, 415 (1994)
- [26] A. Thomy, X. Duval, *Journal de Chimie Physique et de Physico-chimie biologique* **67**, 1101 (1970)
- [27] Y. Larher, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* **70**, 320 (1974)
- [28] M. Matecki, A. Thomy, X. Duval, *Journal de Chimie Physique et de Physico-chimie biologique* **71**, 1484 (1974)
- [29] J.P. Coulomb, J.P. Biberian, J. Suzanne, A. Thomy, G. Trott, H. Taub, H. Danner, F. Hansen, *Phys. Rev. Lett.* **43**, 1878 (1979)

- [30] D. Butler, J. Litzinger, G. Stewart, *Phys. Rev. Lett.* **44**, 466 (1980)
- [31] S. Hering, S. van Sciver, O. Vilches, *J. Low Temp. Phys.* **25**, 789 (1976)
- [32] M. Schick, *Introduction to wetting phenomena*, in *Liquids at interfaces*, edited by J. Charvolin, J. Joanny, J. Zinn-Justin, École des Houches, Session XLVIII, Elsevier Science Publishers, 1990
- [33] S. Andrieu, *J. Appl. Phys.* **69**, 1366 (1991)



# Problèmes et exercices

## I. Variation d'énergie de surface en présence d'une adsorption étrangère \*

On considère une surface en présence d'une vapeur étrangère. On rappelle l'expression de l'isotherme de Gibbs  $d\gamma = -\Gamma_i d\mu_i$  (notation d'Einstein) où  $\Gamma_i$  est l'excédent à la surface de l'espèce  $i$  de potentiel chimique  $\mu_i$ . On admettra que l'adsorption de l'espèce  $i$  peut être décrite par une isotherme de Bragg-Williams.

I/ Calculer la variation de potentiel chimique  $d\mu_i = kTd \left( \ln \frac{P}{P_\infty} \right)$ .

II/ En déduire que  $\gamma = \gamma_0 + N_s kT [\ln(1 - \theta) + \theta^2 \omega / 2kT]$  où  $\theta$  est le degré de recouvrement de l'espèce  $i$ ,  $N_s$  le nombre de sites de surface et  $\omega$  l'énergie d'interaction latérale entre atomes de l'espèce  $i$ .

III/ En déduire que l'énergie de surface est diminuée si l'interaction entre atomes adsorbés est attractive ( $\omega < 0$ ) et augmentée dans le cas inverse. Faire le lien avec la définition de l'énergie de surface.

## II. Variation des contraintes de surface en présence d'une adsorption étrangère \*\*\*

I/ Établir l'équation de Gibbs décrivant la variation d'énergie de surface avec le potentiel chimique de l'espèce adsorbée sous la forme :

$$\left. \frac{\partial \gamma}{\partial \mu_i} \right|_{\mu_{j \neq i}, T} = -\Gamma_i$$

où  $\Gamma_i$  est l'excès de surface de l'espèce adsorbée ( $\Gamma_i = N_i^{\text{ad}} / A_B$  où  $A_B$  est l'aire et  $N_i^{\text{ad}}$  la quantité adsorbée). En déduire la relation suivante définissant la variation de contraintes de surface avec l'adsorption :

$$\left. \frac{\partial \tilde{s}_{ij}}{\partial \mu_i} \right|_{\mu_i, \tilde{e}_{iz}, T} = -\Gamma_i - \left. \frac{\partial \Gamma_i}{\partial \varepsilon_{ij}} \right|_{\mu_i, \tilde{e}_{iz}, T}$$

Introduisant la déformation de surface sous la forme  $d\varepsilon = dA_B/A_B$ , montrer que cette dernière relation peut s'écrire :

$$\left. \frac{\partial \tilde{s}_{ij}}{\partial \mu_i} \right|_{\mu_i, \tilde{\varepsilon}_{iz}, T} = -\frac{1}{A_B} \left. \frac{\partial n_i^{\text{ad}}}{\partial \varepsilon_{ij}} \right|_{\mu_i, \tilde{\varepsilon}_{iz}, T}$$

**II/** On supposera que l'isotherme d'adsorption s'écrit sous la forme  $\Gamma_i(\mu_i)$  et que l'adsorption a lieu sur une face de degré de symétrie suffisant pour que le tenseur de contraintes de surface se ramène à un scalaire  $\tilde{s}$ . Dans le cas d'une adsorption en sites la quantité adsorbée est proportionnelle au nombre de sites de surface  $n_s = N_s/A_B$ , plus exactement on a :

$$n_i^{\text{ad}} = n_A^{\text{ad}} = \frac{N_A^{\text{ad}}}{A_B} = n_s \theta(\lambda P)$$

où  $0 < \theta(\lambda P) < 1$  est le degré de recouvrement de la surface. Plus précisément, on considérera une isotherme de Langmuir d'équation  $\theta/1 - \theta = \lambda P$  où  $\lambda$  est un terme dépendant de l'énergie de liaison verticale. Montrer que dans ce cas les relations précédentes donnent après intégration entre 0 et  $P$  :

$$\begin{cases} \Delta \tilde{s} = -\Gamma_A kT \frac{\partial \ln(\lambda)}{\partial \varepsilon} \\ \Delta \gamma = -kT n_s \ln(1 + \lambda P) \end{cases}$$

où  $\Delta \tilde{s} = \tilde{s}_- - \tilde{s}_B$  et  $\Delta \gamma = \gamma_- - \gamma_B$  où  $\tilde{s}_B$  et  $\gamma_B$  sont respectivement la contrainte et l'énergie de surface de B avant adsorption,  $\tilde{s}$  et  $\gamma$  celles après désorption. Que peut-on dire des signes de  $\Delta \gamma$  et de  $\Delta \tilde{s}$  ?

### III. Cinétique d'adsorption-désorption \*\*

#### I/ Distribution de vitesse dans un gaz

On s'intéresse à la distribution de vitesse des particules dans un gaz parfait contenant  $n dx dy dz$  particules par unité de volume  $dx dy dz$ .

**a/** Montrer que le nombre de particules (par unité de volume) ayant des vitesses comprises entre  $v_x$  et  $v_x + dv_x$ ,  $v_y$  et  $v_y + dv_y$  et  $v_z$  et  $v_z + dv_z$  s'écrit :

$$d^3 N = n \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) dv_x dv_y dv_z$$

On précisera la signification des notations. On donne :

$$\int_0^\infty x^{2p} (\exp -ax^2) dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a}} \frac{2p!}{p! (4a)^p}$$

**b/** En déduire que le nombre de molécules (par unité de volume) ayant des vitesses comprises entre  $v$  et  $v + dv$  est proportionnel à  $v^2$ . Cette distribution de vitesses sera appelée distribution de Maxwell.

## II/ Distribution de vitesse des molécules émises par une surface en équilibre avec sa vapeur

(D'après van Willigen, Phys. Lett. A **28**, 80 (1968).)

a/ On supposera que toutes les molécules arrivant sur la surface sont adsorbées par celle-ci. Calculer le nombre de molécules adsorbées par unité de temps sur la surface A. On choisira pour cela des coordonnées polaires avec l'axe des  $z$  normal à la surface et on considérera que les molécules arrivant sur la surface proviennent d'un cylindre élémentaire de longueur  $v dt$  faisant un angle  $\theta$  avec l'axe  $z$ .

b/ On suppose que, à l'équilibre thermodynamique local, la loi d'émission des molécules désorbées par la surface est égale à la loi d'adsorption. Écrire le nombre de molécules désorbées par unité d'angle solide  $d\Omega$ .

c/ Comparer la loi de distribution angulaire des vitesses des particules désorbées par une surface à la distribution angulaire des vitesses des molécules dans un volume de gaz.

## III/ Distribution de vitesse de molécules traversant un cristal

On considère des particules envoyées sur la face inférieure d'un cristal. Ces molécules traversent le cristal et sont émises par la face supérieure. On considérera (modèle de van Willigen) que les molécules doivent pour traverser le cristal, franchir une barrière énergétique normale à la surface et de hauteur  $E$ . On supposera que les molécules ne peuvent sortir du cristal que si leur vitesse excède une valeur  $v_0$ .

a/ Montrer que les molécules qui peuvent sortir du cristal sont celles ayant une vitesse  $v_0$  supérieure à  $\left(\frac{2E}{m(\cos\theta)^2}\right)^{1/2}$ .

b/ Calculer le nombre de molécules  $N(\theta)$  désorbées par unité d'angle solide dans la direction  $\theta$ . On rappelle que  $\int x^3 e^{-x^2} dx = -\frac{1}{2} e^{-x^2} (1 + x^2)$ .

c/ En déduire que :

$$\frac{N(\theta)}{N(0)} = \frac{[kT(\cos\theta)^2 + E] \exp[-(E/kT) \operatorname{tg}^2\theta]}{[kT + E] \cos\theta}$$

Cette expression est en fait numériquement identique à une loi en  $(\cos\theta)^n$  avec  $n > 1$ .

## IV. Modèle simplifié de coefficient de collage \*\*

(D'après H. Eyring, F. Wanlass, E. Eyring, Condensation and evaporation of solids, édité par E. Rutner, P. Goldfinger, J. Hirth, Gordon and Breach, New York, 1964, p. 4.)

On considère la surface comme représentée par une seule molécule de masse  $M$  frappée par une molécule incidente de masse  $m$ . La surface (molécule de masse  $M$ ) absorbe l'énergie cinétique de la particule incidente. On considère  $m < M$ .

**I/** Considérant que la particule incidente, loin de la surface, a une énergie cinétique  $E_c$ , et qu'elle acquiert, près de la surface, après accélération due au potentiel d'attraction, une vitesse  $V_1$ , montrer qu'au moment du choc :  $mV_1^2/2 = E_c + \varphi_{ad}$  où  $\varphi_{ad}$  est l'énergie d'adsorption.

**II/** On considère la collision molécule/surface comme une collision entre sphères dures, où, après le choc, la molécule incidente acquiert une vitesse  $V_2$  et la molécule de surface, initialement immobile, la vitesse  $V$ . Expriment les lois élémentaires de conservation, montrer que (on ne considérera qu'une seule dimension) :

$$V_2 = -V_1 \frac{1 - m/M}{1 + m/M}$$

Discuter des cas limites  $m/M \rightarrow 0$  et  $m/M = 1$ .

**III/** Considérant qu'une molécule (de masse  $m < M$ ) doit avoir une énergie cinétique après le choc plus faible que l'énergie d'adsorption  $\varphi_{ad}$  pour être adsorbée, montrer que la condition de capture peut s'écrire sous la forme :

$$E_c < \varphi_{ad} \frac{4m/M}{(1 - m/M)^2}$$

**IV/** En déduire (1) qu'une faible énergie incidente et un fort rapport  $m/M$  favorisent le collage, (2) qu'un fort coefficient de collage pour une faible valeur de l'énergie d'adsorption n'est possible que pour des atomes lourds, (3) que le coefficient de collage peut devenir faible pour un faisceau incident formé à très haute température, (4) que des molécules de gaz léger formées à basse température doivent avoir un coefficient de collage faible.

## V. Coefficient de collage et dissociation \*\*\*

(D'après J. Kisliuk, Phys. Chem. Solids **5**, 78 (1958).)

On s'intéresse à l'expression du coefficient de collage pour des molécules diatomiques se dissociant avant chimisorption. On considère que la chimisorption n'a lieu que si 1) la molécule diatomique est physisorbée sur un site, 2) un au moins des sites voisins est vide. De plus on supposera 3) que la probabilité



de physisorption ne dépend que de l'état d'occupation (vide ou plein) du site sur lequel la molécule est adsorbée (la probabilité ne dépend pas du nombre de voisins), 4) la probabilité de chimisorption lorsqu'une molécule est sur un site vide est proportionnelle au nombre de sites voisins libres et 5) la distribution des sites de surface est aléatoire.

**I/** Justifier que la probabilité de chimisorption sur un site peut s'écrire :

$$P = P_a (1 - \theta) \left[ (1 - \theta)^n + \frac{n-1}{n} n\theta (1 - \theta)^{n-1} + \dots + \frac{1}{n} \frac{n!}{(n-1)!} \theta^{n-1} (1 - \theta) \right]$$

$$= P_a (1 - \theta)^2$$

où  $P_a$  est la probabilité élémentaire de chimisorption (avant désorption ou migration sur un autre site),  $\theta$  le recouvrement et  $n$  le nombre de voisins du site (on ne considèrera que les proches voisins). Il est vivement conseillé d'effectuer le calcul pour  $n = 4$ , par exemple, avant de généraliser.

**II/** Soient  $P_b$  et  $P'_b$  respectivement les probabilités de désorption d'une molécule physisorbée sur un site vide ou sur un site occupé. Justifier les expressions suivantes des probabilités de chimisorption, désorption ou migration sur un site voisin :

$$P_{a1} = P_a (1 - \theta)^2, \quad P_{b1} = (1 - \theta) P_b + \theta P'_b \quad \text{et} \quad P_{c1} = 1 - P_{a1} - P_{b1}$$

**III/** On définit le coefficient de collage par  $\alpha = \sum_i P_{ai}$  où  $P_{ai}$  est la probabilité de chimisorption sur le site  $i$ . En considérant qu'une molécule avant de se dissocier peut se déplacer d'un site à l'autre avec la probabilité  $P_{c1}$ , mettre le coefficient de collage sous la forme  $\alpha = P_{a1} (1 + P_{c1} + \dots + P_{cm} + \dots)$  où  $P_{cm}$  est la probabilité de migration d'un site situé à la distance  $m$  du site considéré. En déduire que :

$$\alpha/\alpha_0 = \frac{(1 - \theta)^2}{1 - \theta(1 - K) + \theta^2\alpha_0}$$

où  $\alpha_0$  est le coefficient de collage à recouvrement nul, et  $K$  une constante à définir.

**IV/** Considérant  $\alpha_0 = 1$ , tracer  $\alpha = f(\theta)$  pour diverses valeurs de  $K$ .

## VI. Étude de la variation de l'ordre d'une réaction \*

On considère une réaction entre une espèce adsorbée et une surface. La réaction se fait à la vitesse  $V = k_r(T)\theta$  où  $k_r(T)$  est un coefficient cinétique dépendant de la température et  $\theta$  le taux de recouvrement de l'espèce adsorbée. On considèrera que l'adsorption peut être décrite par une isotherme de Langmuir.

- I/** Montrer que la vitesse de réaction peut s'écrire  $V = \frac{k_r(T)k_{ad}}{k_{des} + k_{ad}P}P$ .
- II/** En déduire que si  $k_{ad} \gg k_{des}$  l'ordre de la réaction est nul et que si  $k_{ad} \ll k_{des}$  l'ordre de la réaction est 1.
- III/** En déduire que l'ordre de la réaction varie entre les deux extrêmes 0 et 1 lorsque la surface est soumise à une pression  $P$  variable.

## VII. Exploitation d'une isotherme \*

- I/** Établir dans le cas d'une isotherme de Langmuir l'expression de la pression correspondant à un recouvrement  $\theta = 1/2$  en fonction de la température.
- II/** En déduire comment à partir d'un réseau d'isothermes de Langmuir expérimentales il est possible d'extraire simplement les valeurs de  $P_0$  et  $\Phi_{AB}$ .
- III/** Établir la même expression que dans I lorsque l'isotherme est une isotherme de Bragg-Williams ou Fowler-Guggenheim. Calculer également la dérivée  $d\theta/dP$  en  $\theta = 1/2$ .
- IV/** En déduire comment à partir d'un réseau d'isothermes expérimentales il est possible d'extraire simplement les valeurs de  $P_0$ ,  $\Phi_{AB}$  et  $\Phi_{AA}$ .

## VIII. Calcul de l'interaction entre une molécule et une surface \*\*

On suppose connu le potentiel d'interaction entre deux particules distantes de  $r$  sous la forme  $\Phi(r)$ . On veut calculer l'interaction entre une particule et la surface d'un solide. La distance entre la particule et le solide est  $d$ . On considérera que le solide contient  $n$  particules par unité de volume (on négligera donc la structure discrète de la matière).

**I/** Montrer que l'énergie d'interaction entre une particule et un plan horizontal d'extension latérale infinie est donnée par :

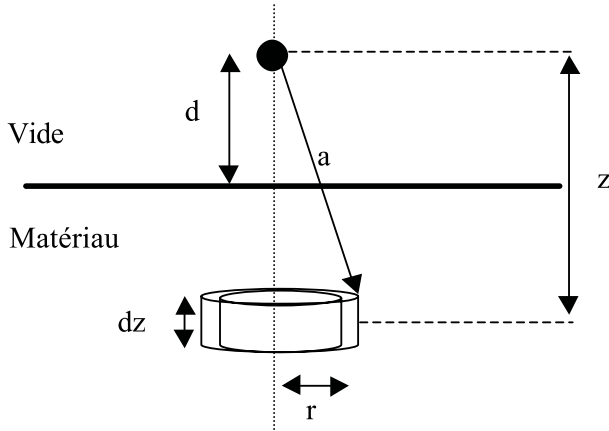
$$\Phi_{\text{plan}} = 2\pi ndz \int_{r=0}^{\infty} \Phi(a) r dr \quad (\text{voir dessin pour les notations})$$

**II/** En déduire l'énergie d'interaction entre une particule et une tranche de solide d'épaisseur  $dz$  (mais de dimensions latérales infinies) situé à la distance  $z$  :

$$\Phi_{\text{plan}} = 2\pi ndz \int_{a=z}^{\infty} \Phi(a) ada$$

Faire de même dans le cas du solide semi-infini situé à la distance  $d$  de la molécule.

**III/** Effectuer le calcul dans le cas d'un potentiel de Lennard-Jones et montrer que dans ce cas, l'énergie d'attraction varie en  $d^{-3}$ .



### IX. Dopage Sb de Si(111) en épitaxie par jets moléculaires \*\*

(Voir par exemple S.S. Iyer, R.A. Metzger, F.G. Allen, J. Appl. Phys. **52**, 5608 (1981).)

On se propose d'étudier l'adsorption de Sb sur Si(111) pour des températures de substrat  $T_{\text{sub}}$  entre 600 et 800 °C (températures typiques d'épitaxie de Si). Sb est évaporé en le chauffant à des températures variant de 250 à 325 °C (flux de  $10^{11}$  à  $10^{13}$  at/cm<sup>2</sup>.s). La quantité de Sb adsorbé est mesurée par ellipsométrie (voir partie 3). On notera  $\rho_{\text{Sb}}$  le recouvrement de Sb en at/cm<sup>2</sup>, et  $N_{\text{ss}}$  la densité de sites d'adsorption en surface.

#### I/ Adsorption-désorption de Sb/Si sans croissance de Si

a) Dans le domaine de la monocouche, Sb s'adsorbe sur Si en formant des îlots bidimensionnels. Par contre, on n'observe plus d'adsorption au-delà d'une monocouche déposée. Pour quelle raison ?

b) En déduire que l'on peut écrire le coefficient de collage de Sb sur Si durant la formation de cette monocouche sous la forme  $1 - \theta$ .

c) Sachant que la désorption de Sb est d'ordre 1, résoudre l'équation cinétique relative à l'adsorption.

#### II/ Adsorption-désorption-incorporation de Sb pendant la croissance de Si

Aux températures d'épitaxie considérées, la désorption de Si est négligeable. On se place dans un référentiel lié à la surface, si bien que tout se

passé comme dans le cas où on dépose uniquement Sb. La seule différence réside dans le fait qu'une partie de la quantité adsorbée de Sb s'incorpore dans la couche de Si croissante.

a) En considérant que le flux incorporé  $F_{\text{dop}}$  est proportionnel à  $\rho_{\text{Sb}}$ , écrire la nouvelle équation cinétique relative à l'adsorption (on écrira  $F_{\text{dop}} = \frac{\rho_{\text{Sb}}}{\tau_{\text{inc}}}$ )

b) En déduire la quantité de Sb incorporé en volume dans le silicium en régime permanent, en notant  $h$  l'épaisseur d'une monocouche de Si et  $T$  le temps pour faire une couche atomique de Si ( $h/T = v$  vitesse de croissance).

c) En déduire la probabilité d'incorporation définie comme le rapport entre le dopage obtenu et le dopage idéal si tout le Sb était incorporé.

d) Discuter du rendement de dopage en fonction du rapport  $\tau_{\text{inc}}/\tau_{\text{des}}$ .

## X. Cinétique d'adsorption avec désorption d'ordre 2 **\*\*(\*)**

On examine la croissance d'un matériau B sur un substrat A. B est évaporé sous forme de molécule  $B_2$ . Lorsque  $B_2$  arrive sur A, il se décompose immédiatement, et forme des îlots bidimensionnels. Au cours de la désorption, on ne détecte que des molécules  $B_2$ . On n'observe aucune réflexion spéculaire des molécules  $B_2$  sur la surface. Enfin, on sait que les molécules  $B_2$  arrivant sur les îlots de B déjà constitués diffusent sur ces îlots vers la surface A non encore recouverte (croissance 2D).

**I/** En déduire dans le cadre de ces hypothèses une expression simplifiée du coefficient de collage ainsi que l'ordre de désorption.

**II/** Écrire l'équation cinétique relative à l'absorption décrivant l'évolution de  $\theta_B$  (recouvrement en unité de monocouche de A). On notera  $F$  le flux incident de B,  $N_{ss}$  le nombre de site par unité de surface, et  $K$  la constante de désorption. On posera  $q^2 = F/KN_{ss}$ .

**III/** On se place dans le cas  $q \leq 1$ . Donner l'expression de  $\theta_B(t)$  en fonction de  $q$  et  $\omega = 2K\sqrt{q}$ . En déduire le recouvrement atteint en régime permanent. Une fois ce régime permanent atteint, on coupe le flux incident. Donner alors l'expression de  $\theta_B(t)$  au cours de la désorption.

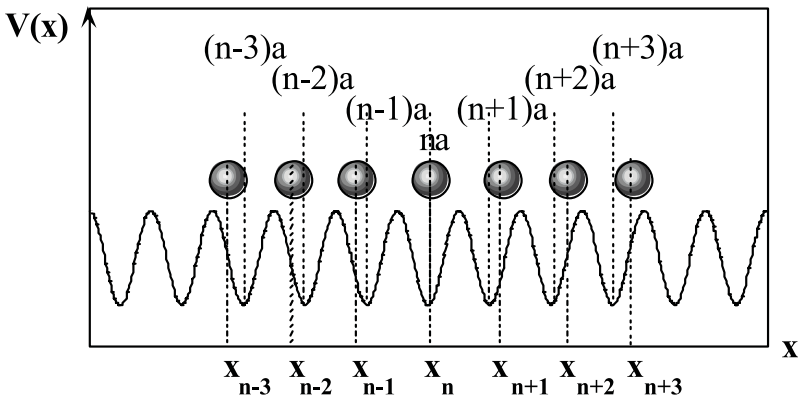
**IV/** On se place maintenant dans le cas  $q > 1$ . Que se passe-t-il ? Calculer le temps  $t_0$  au bout duquel la première monocouche est complétée. Écrire l'équation cinétique décrivant la croissance de la deuxième couche. On notera  $\theta_{B2}$  le recouvrement de la deuxième couche et on supposera que dès qu'une molécule désorbe de la première couche non recouverte, la place libre est immédiatement comblée par les atomes constituant la deuxième couche. On suppose également que  $K$  ne varie pas entre la première et la deuxième couche.

**V/** Donner l'expression de  $\theta_{B2}(t)$ . Que se passe-t-il lorsque la deuxième couche est terminée ? Si on stoppe alors le flux incident, quel sera l'ordre de désorption observé ?

## XI. Relaxation en bord d'îlots 2D \*\*

Le but de ce problème est d'examiner la relaxation éventuelle sur les bords des îlots dans le cas d'une croissance couche par couche. Il s'agit en fait de reprendre le modèle de Frank et Van der Merwe, en examinant ce qui se passe aux extrémités des chaînes d'atomes. On considère un substrat A de paramètre  $a$ . On se place à une dimension en prenant un potentiel  $V(x)$  en surface du type  $V(x) = W(1 - \cos(2\pi x/a))$ .

On veut calculer les positions atomiques d'une couche de  $2N + 1$  atomes de B. B a un paramètre  $b$  en massif, et on modélise la cohésion de B par un potentiel en  $k(y - b)^2/2$  où  $y$  est la distance entre atomes de B (comme pour un ressort). Soit  $x_n$  les positions atomiques selon  $Ox$  des atomes de B sur A comme indiqué sur le dessin suivant. Pour simplifier, on écrira des équations en fonction de l'écart relatif  $u_n$  par rapport à la position au fond des puits de potentiel décrit par  $V(x)$ , ou autrement dit on posera  $x_n = a(n + u_n)$ .



### I/ Équation générale

a) Écrire l'énergie totale du système en fonction des  $u_n$ , de  $W$ ,  $k$ ,  $a$  et  $f = (b - a)/a$ . On considérera que les  $u_n$  sont très petits.

b) Compte tenu de la symétrie du problème, et en considérant que  $n$  varie de  $-N$  à  $N$ , que peut-on dire de la valeur de  $u_0$ ? De même quelle relation existe-t-il entre  $u_n$  et  $u_{-n}$  ?

c) Montrer que la condition d'équilibre s'écrit :

$$\lambda u_n = u_{n+1} - 2u_n + u_{n-1} \quad \text{pour } |n| < N \quad \text{avec } \lambda = 4\pi^2 W/ka^2$$

et  $\lambda u_N + (u_N - u_{N-1} - f) = 0$

**II/ Cas  $N = 1$  (3 atomes)**

- a) Donner les  $u_n$ .
- b) Calculer l'énergie correspondante et comparer à l'énergie de la même couche pseudomorphe. Faire tout commentaire utile par rapport au modèle de Frank et Van der Merwe qui concerne le cas d'une couche infinie selon  $x$ .
- c) Discuter les cas  $\lambda = 0$  et  $\lambda \rightarrow \infty$ .

**III/ Cas  $N = 2$  (5 atomes)**

- a) Donner les  $u_n$  et comparer  $u_2$  et  $u_1$ . Discuter.
- b) Examiner le cas  $\lambda = 0$  et justifier les résultats obtenus.

**IV/ Cas général**

a) On se place tout d'abord dans le cas  $N = 3$  (7 atomes). Calculer les  $u_n$  en fonction de  $f$  pour  $\lambda = 3$ . Même question pour  $N = 4$ . Que remarquez-vous ?

b) En continuant à augmenter  $N$  on se rend compte en fait que l'on peut considérer que les  $u_n$  sont tous nuls sauf en bord d'îlots (en  $n = \pm N$ ). Que vaut alors  $u_N$  (et  $u_{-N}$ ) ?

c) Calculer dans cette approximation la relaxation en bord d'îlots dans le cas  $\lambda = 0,1$  nm ;  $a = 0,287$  nm et  $b = 0,307$  nm. À votre avis, existe-t-il des techniques qui pourraient permettre de « voir » cet effet de relaxation en bord d'îlots ?

V/ Ce modèle simpliste cache une approximation draconienne qui fait qu'il n'est réaliste que pour certaines valeurs de  $\lambda$ . Voyez-vous laquelle, et en conséquence quelles valeurs de  $\lambda$  s'y opposent ?

Sixième partie

Introduction à la croissance  
cristalline





LA CROISSANCE CRISTALLINE CONSISTE à transformer un état désordonné de la matière (vapeur, liquide, solution) en un état cristallin. Nous ne considérerons dans cette partie que la croissance sur une surface cristalline déjà formée et renvoyons le lecteur à d'autres ouvrages spécialisés [1-5] pour étudier de façon plus générale les mécanismes de nucléation et croissance.

Dans la première partie de cet ouvrage, nous avons classifié les différents types de surface selon leurs propriétés d'incorporation d'unités de croissance (atomes ou molécules). Nous allons dans cette partie justifier une telle classification en étudiant la cinétique de croissance sur chacune de ces faces. Nous verrons notamment que comme il est plus simple d'incorporer des atomes sur une face rugueuse K (possédant autant de sites d'incorporation possibles que de crans) que sur une surface à marches S (ne possédant des sites d'incorporation qu'en bordure de marches) et bien évidemment que sur une face plane F (ne possédant aucun site d'incorporation du moins tant qu'elle est exempte de défauts), les mécanismes (et pas seulement la cinétique) de croissance diffèrent sur chacune de ces faces. Dans un deuxième chapitre, nous nous intéresserons plus particulièrement à la croissance d'un cristal A sur un cristal étranger B (épitaxie) où de nouveaux ingrédients, tels que le mouillage de la surface du cristal B par l'espèce A ou encore les contraintes élastiques dues à l'accommodation entre les deux espèces, jouent un rôle considérable.



# Chapitre 1

## Mécanismes de croissance sur une surface

### 1.1 Notion de sursaturation

La croissance cristalline est un exemple de transition de phase (pour la physique des transitions de phase voir par exemple [6]), une phase stable (ici le cristal) croissant au détriment d'une phase instable (ici désordonnée). La force motrice de la transition est donc la différence de potentiel chimique  $\Delta\mu = [\partial\Delta G/\partial n]_{T,P}$  où  $\Delta G < 0$  est la variation d'enthalpie libre lors de la transformation. Cette différence de potentiel chimique entre les deux phases est appelée sursaturation d'une phase par rapport à l'autre. Lorsque  $\Delta\mu > 0$ , la phase ayant le plus petit potentiel chimique croît au détriment de l'autre, jusqu'à ce que les potentiels chimiques s'équilibrent  $\Delta\mu = 0$  (condition d'équilibre chimique entre deux phases).

– Dans le cas d'une croissance à partir d'un liquide,  $\Delta\mu$  est simplement lié à la chaleur latente de fusion  $L$  par  $\Delta\mu = L(T_m - T)/T_m$ <sup>1</sup>. Ainsi, en dessous de la température de fusion  $T < T_m$ ,  $\Delta\mu > 0$  et la phase cristalline croît au détriment de la phase liquide alors qu'au-dessus de la température de fusion  $T > T_m$ ,  $\Delta\mu < 0$  de telle façon que cette fois-ci la phase liquide croît au détriment de la phase cristalline.

– Dans le cas de la croissance à partir d'une phase vapeur,  $\Delta\mu$  est lié à la différence entre la pression  $P$  de la vapeur et la pression  $P_{\text{eq}}$  de vapeur saturante du cristal (l'équation de  $P_{\text{eq}}$  est donnée dans la partie adsorption,

---

<sup>1</sup>La force motrice pour la cristallisation est la variation d'enthalpie libre entre le liquide et le solide  $\Delta\mu = \Delta G(T, P) = G_l(T, p) - G_s(T, P)$  (où les indices  $l$  et  $s$  désignent le liquide et le solide respectivement). Près de la température de fusion  $T_f$  où  $\Delta G(T_f, P) = 0$ , on peut effectuer un développement limité de  $\Delta G(T, P)$ . La discontinuité de pente de l'enthalpie libre étant par définition  $-L/T_m$  on trouve bien l'expression de  $\Delta\mu$  donnée dans le texte.

équations (2.6) et (2.7)) :

$$\Delta\mu = kT \ln (P/P_{\text{eq}}) \quad (1.1)$$

de telle façon que la phase cristalline croît à  $\Delta\mu > 0$ , c'est-à-dire lorsque  $P > P_{\text{eq}}$  et qu'il y ait équilibre entre le cristal et sa vapeur pour  $P = P_{\text{eq}}$ .

– Dans le cas de la croissance à partir d'une solution,  $\Delta\mu$  est lié à la différence de concentration entre la concentration  $c$  de la solution et la concentration d'équilibre  $c_{\text{eq}}$  dans le cristal. On a alors :

$$\Delta\mu = kT \ln (c/c_{\text{eq}})$$

Signalons que par la suite, nous nous concentrerons essentiellement sur le cas de la croissance à partir d'une phase vapeur où la sursaturation est donc définie par (1.1).

## 1.2 Croissance d'une face K

Dans le cas d'une face K, les unités de croissance (nous supposons des atomes) n'ont aucune difficulté pour trouver des sites d'incorporation. La cinétique de croissance est donc entièrement décrite par un simple bilan du nombre de particules arrivant sur la surface (elles s'incorporent toutes) et le nombre de particules émises par la surface portée à une température  $T$  non nulle. Considérons le cas de la croissance à partir d'une phase vapeur. Dans ce cas, la théorie cinétique des gaz de Maxwell nous donne le flux  $J$  de particules (de masse  $m$ ) en fonction de la pression  $P$  (3<sup>e</sup> partie, formule de Knudsen (1.3))<sup>2</sup> :

$$J = \frac{P}{\sqrt{2\pi mkT}} \quad (1.2)$$

Chaque molécule occupant un volume  $\varpi$ , la vitesse de croissance  $v$  normale à la face est bien évidemment donnée par :

$$v = \varpi \frac{P - P_{\text{eq}}}{\sqrt{2\pi mkT}} \quad (1.3)$$

qui avec la définition de  $\Delta\mu$  s'écrit :

$$v = \varpi \frac{P_{\text{eq}}}{\sqrt{2\pi mkT}} \left( e^{\Delta\mu/kT} - 1 \right) \quad (1.4)$$

Pour de faibles sursaturations  $\Delta\mu/kT \ll 1$ , (1.4) devient

$$v = K \frac{\Delta\mu}{kT} \quad (1.5)$$

---

<sup>2</sup>Dans le cas où toutes les molécules ne sont pas incorporées mais où certaines sont réfléchies, (1.2) doit contenir le coefficient de collage (voir partie adsorption, paragraphe 3.2.3.3) et donc s'écrire :  $J = \alpha \frac{P}{\sqrt{2\pi mkT}}$ .

La vitesse de croissance normale à la face est donc proportionnelle à la sursaturation. Pour  $\Delta\mu > 0$  (sursaturation), les atomes de la phase vapeur se condensent sur la surface qui ainsi croît, pour  $\Delta\mu < 0$  il y a évaporation du cristal, et à l'équilibre  $\Delta\mu = 0$  il n'y a ni croissance ni évaporation.  $K$  est appelé le coefficient cinétique de la croissance [7, 8]. Il n'est égal à  $\varpi P_{\text{eq}} / \sqrt{2\pi mkT}$  que dans le cas d'une surface  $K$  idéale pour laquelle la cinétique d'incorporation des unités de croissance est infinie. Dans le cas de faces  $S$  ou  $F$ , la cinétique d'incorporation modifie cette loi de croissance.

### 1.3 Croissance limitée par la cinétique de diffusion : cas d'une face $S$

Les atomes de la phase vapeur arrivant sur la surface accommodent leur énergie pour s'adsorber puis migrer sur la surface. Ils peuvent au bout d'un certain temps soit s'incorporer dans le cristal en incorporant un site de bord de marche soit repasser dans la phase vapeur par désorption. La cinétique de croissance est donc un phénomène complexe dans lequel il faut considérer d'une part la distance parcourue par un atome sur la surface et d'autre part son incorporation dans le gradin. Nous ne considérerons que le cas où la croissance est limitée par la diffusion à la surface (la cinétique dans la vapeur n'intervenant donc pas) et ne considérerons qu'un modèle à une dimension développé par Burton Cabrera et Franck [9] au début des années 1950.

#### 1.3.1 Distance parcourue par un adatome à la surface

Le déplacement quadratique moyen d'un atome en fonction du temps est donné par la relation d'Einstein [10] :

$$x^2 = D_s t \quad (1.6)$$

où  $D_s$  est une constante appelée constante de diffusion de l'atome sur la surface (en  $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ). Elle s'exprime comme le produit de la fréquence de saut  $\nu$  des barrières de diffusion par la probabilité de passage de la barrière :

$$D_s = a^2 \nu e^{-\Delta E_{\text{diff}}/kT} \quad (1.7)$$

où  $a$  est une dimension atomique et  $\Delta E_{\text{diff}}$  la hauteur de la barrière de diffusion. Le temps  $\tau_s$  passé sur la surface est bien évidemment lié à la probabilité de désorption de l'atome isolé, l'atome s'évaporant chaque fois que son énergie dépasse l'énergie de liaison, d'où (voir 5<sup>e</sup> partie) :

$$1/\tau_s = \nu e^{-E_{\text{liaison}}/kT} \quad (1.8)$$

Pendant sa durée de vie, l'atome parcourt donc sur la surface une distance quadratique moyenne  $x_s^2 = D_s \tau_s$  donnée par l'expression suivante :

$$x_s^2 = a^2 e^{-(\Delta E_{\text{diff}} - \Delta E_{\text{liaison}})/kT} \quad (1.9)$$

Ainsi, si un adatome est situé à une distance inférieure à  $x_s$  d'un gradin, alors il pourra s'incorporer dans un cran sur le gradin (rappelons qu'un gradin est toujours rugueux, de ce fait tout adatome arrivant sur un gradin  $y$  sera incorporé<sup>3</sup>). En d'autres termes, le gradin est entouré d'une zone de largeur  $2x_s$  dans laquelle tous les adatoms sont susceptibles d'être capturés par le gradin (voir figure 1.1).

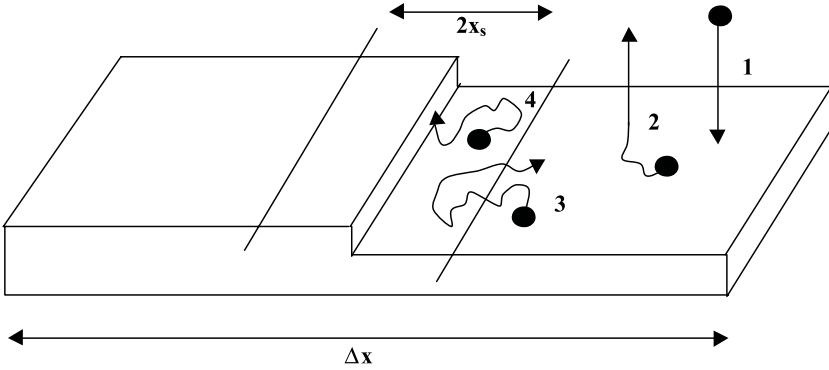


FIG. 1.1 – Quelques processus de surface (1. adsorption, 2. désorption, 3. diffusion, 4. incorporation dans une marche).

### 1.3.2 Cinétique d'incorporation dans un gradin rectiligne

Considérons une face cristalline comportant un gradin isolé séparant deux terrasses (de largeurs infinies) recevant des atomes provenant d'une vapeur à la pression  $P$  supérieure à la pression de vapeur du cristal  $P_{eq}$ . Il existe donc une sursaturation

$$\frac{\Delta\mu}{kT} = \ln\left(\frac{P}{P_{eq}}\right) \approx \frac{P}{P_{eq}} - 1 = \eta - 1 \quad (1.10)$$

L'expression approchée étant valable lorsque  $\eta = P/P_{eq}$  est légèrement supérieur à 1. Le nombre d'adatoms  $n_s$  en équilibre avec la vapeur à la pression  $P$  peut être simplement obtenu en examinant le régime stationnaire. Le flux désorbé est alors égal au flux incident donné par la relation de Knudsen (voir 3<sup>e</sup> partie équation (1.3)) d'où :

$$\frac{n_s}{\tau} = \frac{P}{\sqrt{2\pi mkT}}$$

<sup>3</sup>Ce pourrait ne pas être le cas en présence d'une barrière d'activation en bordure de marche par exemple (voir exercice et section 1.3.3). Ce n'est pas non plus le cas du Si à haute température où les gradins deviennent « transparents » [21].

On peut le comparer au nombre d'adatoms présents à la surface lorsque le cristal est en équilibre avec sa propre vapeur :

$$\frac{n_{\text{eq}}}{\tau} = \frac{P_{\text{eq}}}{\sqrt{2\pi mkT}}$$

On a ainsi  $n_s = \eta n_{\text{eq}}$ . On peut donc définir pour une surface plane une sursaturation de surface de façon analogue à (1.10) :

$$\frac{n_s}{n_{\text{eq}}} - 1 \equiv \eta - 1 \quad (1.11)$$

Pour une surface comportant un gradin, du fait des échanges avec le gradin, le nombre d'adatoms par unité de surface varie en fonction de la distance au gradin, on notera ce nombre  $n(x)$ .

Considérons une bande de largeur  $\Delta x$  sur la surface (figure 1.1). Cette bande de surface reçoit des atomes de la phase vapeur et est traversée par des adatoms diffusant sur la surface. Établissons l'équation d'évolution régissant le nombre d'adatoms à la surface en considérant les trois contributions suivantes :

- (i) Le flux d'atomes provenant de la vapeur et arrivant à la surface  $J = P/\sqrt{2\pi mkT}$  (nombre d'atomes par unité de surface).
- (ii) Le flux d'adatoms  $n/\tau_s$  retournant à la vapeur par évaporation au bout du temps  $\tau_s$ .
- (iii) Le flux d'adatoms diffusant sur la surface vers la marche.  $j_s = -D_s \partial n / \partial x$  où  $D_s$  est le coefficient de diffusion des adatoms à la surface.

L'équation de conservation usuelle  $j_v = \text{div} j_s$  où  $j_v$  est le flux net d'adatoms provenant de la vapeur s'écrit donc dans l'approximation stationnaire :

$$j_v = J - \frac{n}{\tau_s} = -D_s \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} \quad (1.12)$$

La solution générale de cette équation est  $n(x) = J\tau_s + Ae^{x/x_s} + Be^{-x/x_s}$  (avec  $x$  positif). Les constantes  $A$  et  $B$  sont obtenues par examen des conditions aux limites. Nous considérerons ici un cas simple dans lequel tout atome arrivant en bordure de marche est incorporé dans la marche (un cas différent est traité dans l'exercice II). Les conditions aux limites sont alors relativement naturelles. Plus précisément, pour une marche isolée, il est intuitif de considérer que loin de la marche le nombre d'adatoms de surface est entièrement dû aux échanges avec la vapeur. Il s'écrit donc  $n = n_s = J\tau_s$  d'où dans (1.12)  $A = 0$ . Au contraire, au niveau de la marche les échanges ont essentiellement lieu par diffusion de surface entre les crans, et les échanges avec la vapeur sont négligeables. De ce fait on supposera qu'au niveau du gradin le nombre d'adatoms est celui qu'aurait le cristal en équilibre avec sa vapeur  $n_{\text{eq}}$  ce qui donne  $B = n_s - n_{\text{eq}}$ . On obtient ainsi la solution :

$$n(x) = n_s + (n_{\text{eq}} - n_s) e^{\pm x/x_s} \quad (1.13)$$

Le signe positif étant valable pour  $x < 0$ , le signe négatif pour  $x > 0$ . La figure 1.2 donne le nombre d'adatomés  $n(x)/n_{\text{eq}}$  en fonction de  $x$ . Le gradin est en  $x = 0$  (ligne verticale).

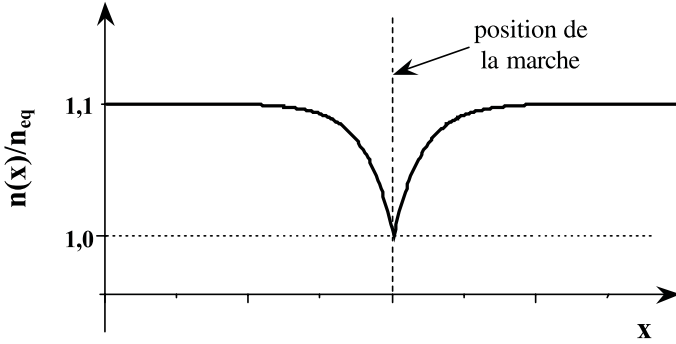


FIG. 1.2 – Densité d'adatomés (1.13) sur une surface possédant une marche en  $x = 0$  (trait vertical en pointillés).

Le flux de surface vers le gradin est alors simplement  $j_s = -D_s \frac{dn}{dx}$ , soit en tenant compte de l'arrivée équiprobable<sup>4</sup> d'adatomés par la gauche et par la droite,  $j = 2j_s$ . La vitesse d'avancement du gradin rectiligne est alors tout simplement  $v_s = 2j_s$ , ce qui donne :

$$v_s = 2 \frac{D_s}{x_s} n_{\text{eq}} \left( \frac{n_s}{n_{\text{eq}}} - 1 \right) \quad (1.14)$$

Cette vitesse de croissance peut plus particulièrement être discutée dans le cadre du modèle proches voisins du cristal de Kossel (voir 1<sup>ère</sup> partie) où (1.14) devient avec (1.7) et  $\Delta E_{\text{liaison}} = \varphi_{1/2} = 3\Phi^{\text{AA}}$  :

$$v_s = 2x_s (n - 1) \nu \exp(-3\Phi^{\text{AA}}/kT) \quad (1.15)$$

Notons que  $(n - 1) \nu e^{-3\Phi^{\text{AA}}/kT}$  serait tout simplement la vitesse d'avancement du gradin s'il recevait des atomes par impact direct depuis la vapeur pondérée par la fréquence avec laquelle le gradin émet des atomes dans la vapeur à partir de ces crans. La quantité  $2x_s$  qui apparaît dans l'expression illustre simplement le fait que le gradin est entouré d'une zone de capture lui amenant des adatomés par diffusion superficielle. Ajoutons que le résultat précédent peut facilement être généralisé au cas d'un gradin compris dans un train de gradins équidistants (cas d'une face S). L'équation différentielle possède alors d'autres conditions aux limites  $n(\pm l/2) = n_{\text{eq}}$ . On trouve ainsi :

$$n(x) = n_s + (n_{\text{eq}} - n_s) \frac{\text{ch}(x/x_s)}{\text{ch}(\ell/2x_s)} \quad (1.16)$$

<sup>4</sup>Une fois encore, l'hypothèse d'équiprobabilité n'est pas toujours assurée. C'est par exemple le cas lorsqu'une barrière d'activation existe en bordure de marche (voir exercice III et 1.3.3).



qui est bien évidemment une fonction périodique de  $x$ . La figure 1.3 donne le comportement de  $n(x)/n_{\text{eq}}$  dans un tel cas.

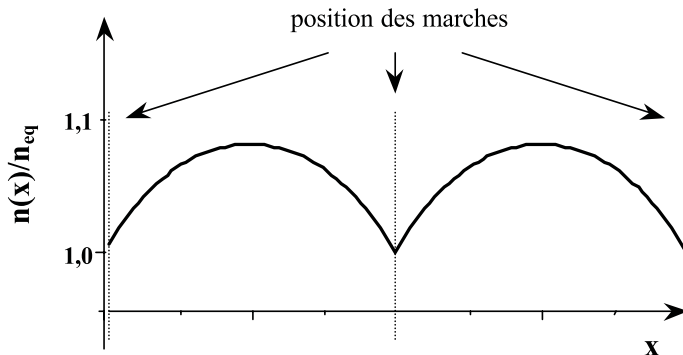


FIG. 1.3 – Densité d'adatoms sur une surface vicinale (marches périodiques).

On en déduit la valeur de la vitesse de croissance :

$$v_n = 2x_s \nu e^{-3\Phi_{\text{AA}}/kT} (n-1) \text{th} \left( \frac{\ell}{2x_s} \right) \quad (1.17)$$

Cette expression se réduit à la précédente lorsque  $\ell \gg x_s$  c'est-à-dire lorsque la distance entre gradins est bien supérieure à la distance de capture. Dans le sens inverse, la zone de capture étant amoindrie, la vitesse de croissance est réduite d'un facteur  $\text{th}(\ell/2x_s)$ .

### 1.3.3 Instabilités de croissance des faces S

Lors de l'étude de la croissance d'une face S nous avons supposé que les probabilités d'échange des adatoms entre un gradin et la marche supérieure ou entre un gradin et la marche inférieure étaient identiques. Ceci n'est pas toujours vrai et l'on peut être conduit à définir des fréquences d'échange différentes (figure 1.4). Une telle dissymétrie peut être due à l'existence d'une barrière d'activation en bord de marche appelée barrière d'Erlich-Schwoebel [11, 12]. Son origine physique réside dans le fait qu'un adatome venant de la terrasse supérieure doit, pour être incorporé dans une marche, « casser » une liaison, ce qui n'est pas le cas d'un adatome provenant de la terrasse inférieure. D'autres origines physiques sont possibles telles que l'incorporation d'impuretés en bordure de marche par exemple.

Nous avons vu que la vitesse latérale d'une marche était obtenue à partir des courants d'adatoms provenant des terrasses inférieures et supérieures. Nous pouvons donc écrire d'une façon très générale  $v = D^+ f(L^+) + D^- f(L^-)$  où  $D^{+,-}$  sont les probabilités d'attachement par le haut ou par le bas. Supposons pour un gradin donné (dans un train de gradins périodique de période  $L$ ),

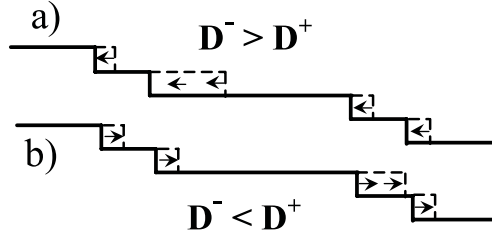


FIG. 1.4 – Lorsque la probabilité d’attachement sur un gradin est plus forte pour des adatoms arrivant par la terrasse supérieure que par la terrasse inférieure, il apparaît un effet stabilisant (cas a). Dans le cas opposé (cas b) apparaît une instabilité.

une fluctuation de vitesse  $dv$  autour de la vitesse moyenne  $\bar{v}$ , impliquant une fluctuation de largeur de terrasse  $dL > 0$ . La vitesse de ce gradin est alors :

$$v = \bar{v} + dv = D^+ f(L + dL) + D^- f(L - dL) \\ \approx (D^+ + D^-) f(L) + (D^+ - D^-) \left. \frac{df}{dL} \right|_L dL$$

Si  $D^+ < D^-$ , la probabilité d’incorporation d’un adatome est plus grande sur une marche montante que sur une face descendante et le deuxième terme de l’expression précédente s’oppose au premier. De ce fait, puisque le nombre d’adatoms atteignant une terrasse est proportionnel à la taille de la terrasse, une terrasse plus large que les autres voit sa taille diminuer et la périodicité est restaurée (voir figure 1.4).

Si  $D^+ > D^-$ , la probabilité d’incorporation d’un adatome est plus grande sur une marche descendante que sur une face ascendante. Par le même argument que précédemment, une terrasse plus grande que les autres devient encore plus grande (le deuxième terme de l’expression précédente ne s’oppose plus au premier) et le système devient instable vis-à-vis du regroupement de marches en paquets de marches. Ceci traduit une instabilité de croissance (voir figure 1.4) .

D’autres types d’instabilités de croissance existent. Elles peuvent être dues à des contraintes extérieures élastiques, électromigration... Un cas est traité dans l’exercice III. Dans le cas de la croissance à partir d’une phase liquide ou en solution, d’autres types d’instabilités peuvent également apparaître : elles sont dues à des problèmes de convection, de conduction thermique ou de variation de concentration dans le soluté. Une vaste littérature existe sur le sujet et déborde largement le cadre imposé à cet ouvrage.

## 1.4 Croissance limitée par la nucléation 2D : cas d'une face F parfaite

Une face F parfaite (c'est-à-dire exempte de défauts) ne contient aucun site d'incorporation possible. La croissance ne peut donc avoir lieu que par un processus de germination-croissance d'îlots. À cette fin, nous considérons un processus thermodynamique dans lequel  $n$  atomes de la phase vapeur se condensent sur la face F. Par souci de simplification, nous ne considérons que la croissance sous forme d'îlots de hauteur monoatomique (îlots 2D) (figure 1.5).

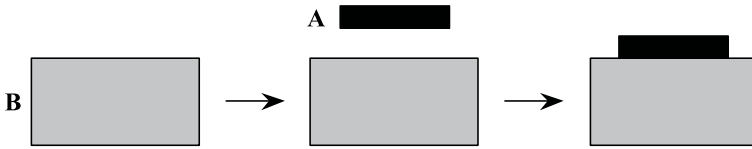


FIG. 1.5 – Processus thermodynamique de formation et adhésion d'un îlot 2D.

La variation d'énergie durant le processus de condensation d'un îlot contenant  $n$  atomes A sur un substrat B s'écrit, en l'absence de déformation :

$$\Delta F(n) = -n\Delta\mu a^3 + na^2(2\gamma_A - \beta) + n^{1/2}a \sum_i \rho_i C_i \quad (1.18)$$

Cette expression est composée de trois parties. La première partie décrit la variation de potentiel chimique entre la phase mère et la phase condensée et correspond au travail « chimique » nécessaire à la transformation ( $\Delta\mu$  est ici la différence de potentiel chimique par unité de volume). La deuxième partie décrit l'énergie de création de surface de l'îlot bidimensionnel, puis son adhésion sur le substrat (énergie d'adhésion  $\beta$  par unité de surface). Notons que ce terme peut aussi s'écrire de façon différente en considérant que lors du processus thermodynamique on a créé une surface libre de A et une interface AB (d'énergie  $\gamma_{AB}$ ) au détriment d'une surface de B. En d'autres termes (nous reviendrons sur ce point au paragraphe 2.2.1) :

$$\Phi = (2\gamma_A - \beta) = \gamma_A + \gamma_{AB} - \gamma_B \quad (1.19)$$

Ainsi<sup>5</sup>, dans le cas de la croissance d'un cristal A sur un substrat A, la surface de l'îlot créé compense exactement la surface libre perdue ( $\gamma_A = \gamma_B$  et  $\gamma_{AB} = 0$  dans l'expression précédente) de telle façon que le deuxième terme de (1.18) disparaît. Le troisième terme de (1.18) décrit l'énergie (par unité de longueur) de création de la lisière  $i$  de l'îlot. Celle-ci varie comme la racine carrée du nombre d'atomes de l'îlot (possédant  $i$  lisières),  $C_i$  représentant de simples

<sup>5</sup>Notons que par identification des deux termes de cette expression, on obtient ce que l'on appelle la relation de Dupré :  $\beta = \gamma_A + \gamma_B - \gamma_{AB}$  [13].

coefficients géométriques dépendant de la forme exacte de l'îlot (pour des îlots circulaires, il est facile de vérifier que  $i = 1$  – une seule lisière – et que  $C_i = 2\sqrt{\pi}$ , voir exercice V).

La variation de  $\Delta F$  avec le nombre d'atomes condensés est donnée sur la figure 1.6 dans le cas de la croissance A/A c'est-à-dire pour  $\Phi = 0$ . La croissance n'est bien évidemment possible que lorsque  $\Delta F < 0$  c'est-à-dire lorsque l'état condensé a une énergie plus faible que l'état de référence. Pour  $\Delta\mu > 0$ ,  $\Delta F$  passe par un maximum positif puis décroît et devient négatif. Ceci signifie que l'îlot doit atteindre une certaine taille critique avant que sa croissance n'ait lieu de façon spontanée. Une barrière d'activation doit pour cela être surmontée. Cette barrière peut être facilement obtenue en injectant dans (1.18) la valeur  $n^*$  de  $n$  qui annule la dérivée  $\partial\Delta F/\partial n$ . On obtient :

$$n^* = \left( \frac{\sum_i C_i \rho_i}{2a^2 \Delta\mu} \right)^2 \quad \text{et ainsi} \quad \Delta F^* = a^3 n^* \Delta\mu = \frac{1}{4a \Delta\mu} \left( \sum_i C_i \rho_i \right)^2 \quad (1.20)$$

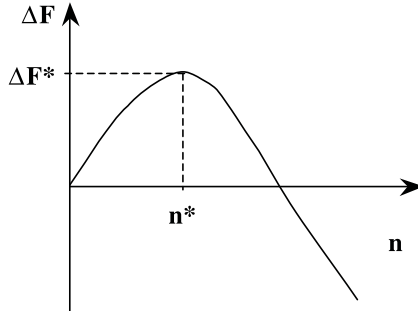


FIG. 1.6 – Variation d'énergie pendant le processus de nucléation. La croissance ne peut avoir lieu que pour un îlot de taille supérieur à une taille critique. Une barrière d'activation  $\Delta F^*$  doit être surmontée.

Ainsi pour avoir croissance spontanée il faut donc dépasser une certaine barrière d'activation (figure 1.6). Pour fixer les ordres de grandeur, prenons  $\Delta F^* \approx kT$ , et un îlot circulaire. On obtient alors, toujours dans le cas de la croissance de A/A (voir exercice V dans le cas général) :

$$\Delta\mu/kT > \Delta\mu_c/kT > \pi\rho^2/a(kT)^2$$

Dès que cette barrière est franchie, l'édifice critique possédant  $n^*$  atomes est capable de recouvrir entièrement la face du cristal directement par la phase vapeur. De façon plus générale, il est possible de montrer que les atomes arrivant à la surface ont tendance à former à la surface des polymères bidimensionnels [14]. À cause des fluctuations d'énergie libre du système, certains de ces polymères peuvent dépasser une certaine taille critique (germe critique)

au-delà de laquelle ils peuvent s'étendre spontanément sur la face du cristal en diminuant l'énergie libre du système. Calculons l'ordre de grandeur de la sursaturation critique permettant de telles fluctuations d'énergie libre. Prenons pour cela des ordres de grandeur standard :  $\rho = 10^{-6}$  erg.cm $^{-1}$ ,  $a = 3.10^{-8}$  cm d'où  $\Delta\mu_c/kT \approx 10^3$  par atome (à 1 000 K) ! Ainsi le mécanisme de nucléation 2D nécessite une grande sursaturation.

On pourrait affiner le problème en considérant la croissance simultanée de plusieurs couches (voir par exemple [2, 15, 16]) mais le problème reste le même, la croissance par nucléation 2D d'une face F nécessite des sursaturations bien plus fortes que celles observées expérimentalement. Ceci provient du fait qu'une face F n'est jamais parfaite et que donc, en pratique, la croissance est initiée par des défauts de surface. L'un de ces défauts est l'émergence de dislocations à la surface du cristal.

## 1.5 Croissance d'une face F réelle : effet des dislocations émergentes

Les principaux défauts influant les mécanismes de croissance sont ce que l'on appelle les dislocations vis. Les dislocations sont des défauts linéaires correspondant à un écart à la structure idéale du cristal (pour une revue récente sur les dislocations voir [17] ou les ouvrages plus anciens [18, 19]). On considère généralement deux types de dislocations, les dislocations coin et les dislocations vis. Les dislocations coin induisent un demi-plan supplémentaire inséré dans le cristal. Les dislocations vis provoquent une coupure du réseau selon un demi-plan après quoi les deux parties du réseau situées de part et d'autre de la coupure sont décalées d'une période l'une par rapport à l'autre parallèlement au bord de la coupure (figure 1.7). Une telle dislocation transforme les plans cristallins en une surface hélicoïdale et à la surface du cristal émerge une marche. Une telle marche émergente crée à la surface du cristal des sites d'incorporation faciles de façon analogue à ce qui se passe sur une face S [9]. Du fait de la symétrie hélicoïdale des plans, la croissance s'effectue

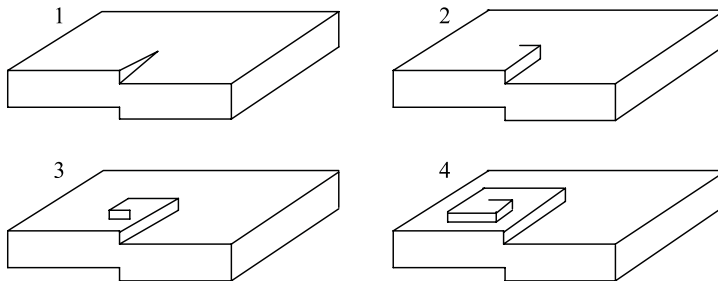


FIG. 1.7 – Croissance en spirale autour d'une dislocation vis.

comme sur un escalier en colimaçon, en spirale (figure 1.7) autour du point d'émergence de la dislocation.

Supposons en effet qu'une telle dislocation émerge en surface. Comme pour une face F, les atomes peuvent alors par diffusion sur la surface être incorporés dans le gradin. Le gradin avance donc. Cependant, le point d'ancrage restant immobile, un autre gradin perpendiculaire au premier se développe. Ce gradin secondaire ne peut pas capturer d'adatoms tant que sa longueur est inférieure à la dimension latérale (dans la direction cristallographique donnée) du germe critique bidimensionnel. Lorsque la taille de ce gradin secondaire excède la taille critique, il se met à croître latéralement à son tour. Du fait de l'invariance du point d'ancrage, un nouveau gradin se développe puis pourra croître lorsqu'il aura dépassé la longueur critique. Ainsi se forme une pyramide de croissance sur le cristal dont la distance entre gradins, et donc la pente, est fixée par la vitesse de croissance et donc par la sursaturation (figure 1.8).

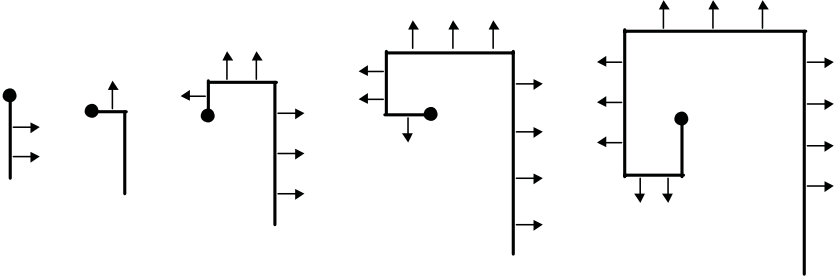


FIG. 1.8 – Schéma de croissance d'une spirale.

De façon plus quantitative, considérons un cas isotrope (aucune structure cristallographique de surface) où les spirales de croissance sont donc continues. Il suffit pour cela de considérer la croissance d'un gradin de rayon de courbure  $r$ . On pourrait pour cela reprendre les calculs du paragraphe 1.3 en coordonnées polaires (voir exercice VI). En fait il est plus simple de partir de l'expression de la vitesse de croissance d'un gradin rectiligne (1.14) écrite sous la forme :

$$v_{\infty} = 2 \frac{x_s}{\sqrt{2\pi mkT}} (P - P_{\infty}) a^2$$

où  $P$  est la pression de la phase vapeur et  $P_{\infty}$  la pression régnant près du gradin. On peut écrire une équation analogue pour un gradin circulaire en considérant que du fait de la courbure, la pression de vapeur est plus élevée près du gradin courbe. L'augmentation de pression est obtenue par la relation de Gibbs-Thomson bidimensionnelle :

$$\Delta\mu = kT \ln \frac{P}{P_{\infty}} = \frac{\rho a^2}{r} \quad \text{soit} \quad P(r)/P_{\infty} = \exp(\rho a^2 / rkT)$$

où  $\rho$  est l'énergie libre par unité de longueur de la lisière (cette relation est l'équivalent de la relation (1.2) vue dans la première partie où, à deux

dimensions  $\rho a$  remplace  $\gamma a^2$ ). On peut ainsi écrire pour un gradin courbe de rayon  $r$  :

$$v(r) = 2 \frac{x_s}{\sqrt{2\pi m k T}} (P - P(r)) a^2 = v_\infty \frac{P - P(r)}{P - P_\infty}$$

Injectant alors l'expression de  $P(r)$  on obtient la vitesse de croissance d'un gradin courbe :

$$v(r) = v_\infty (1 - r^*/r)$$

avec

$$\frac{P}{P_\infty} = \exp(\rho a^2 / r^* k T) \quad (1.21)$$

Notons ainsi que :

1) la vitesse de croissance d'un gradin circulaire est toujours plus faible que celle d'un gradin rectiligne (caractérisé par  $r \rightarrow \infty$ ).

2) un gradin ayant un rayon de courbure  $r < r^*$  tend à disparaître ( $v(r) < 0$ ) alors qu'un gradin de rayon  $r > r^*$  tend à se développer ( $v(r) > 0$ ). Nous appellerons donc  $r^*$  le rayon critique du gradin.

Considérons maintenant le cas d'une spirale. Le point de coordonnées  $(r, \varphi)$  possède une vitesse radiale  $v_r = dr/dt$  et une vitesse tangentielle  $ds/dt = \omega r$  où  $\omega = d\varphi/dt$  est la vitesse angulaire (voir figure 1.9). Le rayon de courbure local de la spire est donné par (voir figure 1.9) :

$$\rho(r) = \frac{(r^2 + r'^2)^{3/2}}{r^2 + 2r'r'' - r r'''} \quad \text{où} \quad r' = dr/d\varphi \quad \text{et} \quad r'' = d^2r/d\varphi^2$$

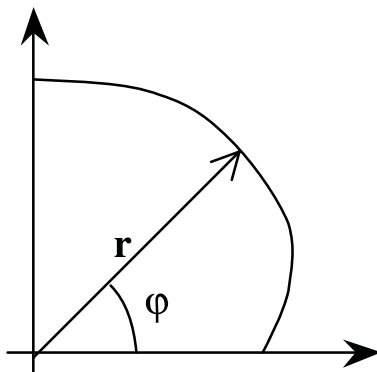


FIG. 1.9 – Définition des grandeurs  $r$  et  $\varphi$ .

La vitesse d'avancement dans la direction normale au gradin est alors donnée par la relation :

$$v(r) = v_r \cos \theta = \frac{\omega r r'}{(r^2 + r'^2)^{1/2}}$$

où  $\theta$  est la direction entre la vitesse radiale et  $v_r$  la vitesse dans la direction du rayon de courbure (pour un cercle les deux coïncident). On peut ainsi, en injectant  $r^*$  et  $v(r)$  dans l'expression (1.21) de la vitesse d'un gradin, obtenir l'équation :

$$v_\infty \left( 1 - r^* \frac{r^2 + 2r'^2 - rr''}{(r^2 + r'^2)^{3/2}} \right) = \frac{\omega r r'}{(r^2 + r'^2)^{1/2}} \quad (1.22)$$

dont la solution  $r(\varphi)$  est la forme de la spirale. Lorsque  $r$  est petit (donc près du centre de la spirale), on peut dans l'équation précédente négliger tous les termes en  $r$  et  $r^2$ . On obtient alors  $r' = 2r^*$  qui après intégration donne  $r = 2r^*\varphi$ , qui n'est rien d'autre que l'équation d'une spirale d'Archimède. L'espacement entre les gradins est alors donné par  $d = r(\varphi + 2\pi) - r(\varphi)$  soit  $d = 4\pi r^*$ . Ainsi, lorsque la sursaturation augmente,  $r^*$  donné par (1.21) diminue, la distance entre gradins diminue, et la pente de la pyramide de croissance augmente. Sur la figure 1.10 sont mises en évidence par AFM de telles spirales de croissance (voir aussi troisième partie, figures 5.3 et 5.4). Bien évidemment les équations cinétiques précédentes sont modifiées lorsque plusieurs dislocations vis traversent la surface.

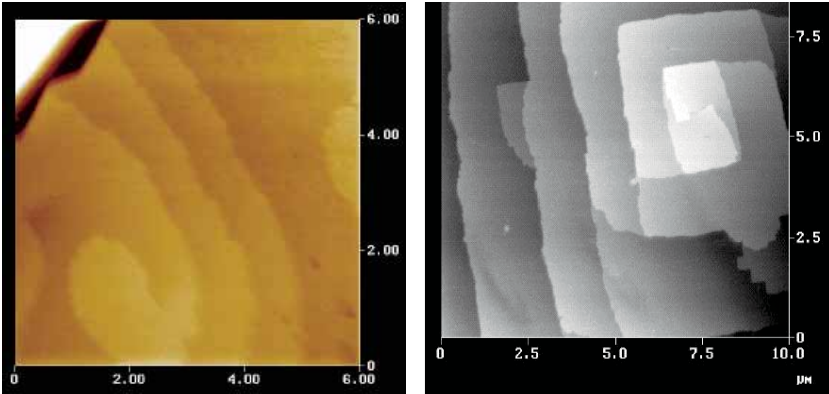


FIG. 1.10 – Images par AFM de spirales de croissance d'une face F. À gauche, une spirale observée sur un cristal de la protéine alpha amylase de porc. À droite, deux spirales entrelacées (d'après [20]). (Voir autre exemple sur la page de couverture.)

## 1.6 Remarques

Une première remarque concerne l'influence du type de face (K ou F) sur la croissance. Sur la figure 1.11 est représentée l'allure de la vitesse de croissance d'une face F avec la sursaturation pour les deux cas considérés de croissance par nucléation ou par le biais de dislocations vis. Est aussi représenté sur la même figure le cas de la croissance d'une face K. À haute sursaturation, la



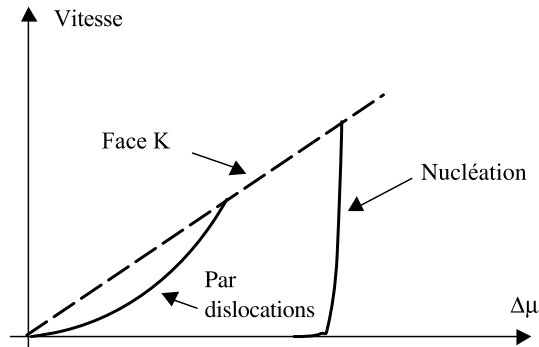


FIG. 1.11 – Schématisation des diverses cinétiques de croissance.

face F devient cinétiquement rugueuse et la vitesse de croissance devient celle d'une face K .

Deuxièmement, nous avons vu qu'un atome arrivant sur une surface diffuse sur une certaine longueur avant d'être absorbé par un gradin. Plusieurs expressions de la longueur de diffusion en fonction de la constante de diffusion  $D \rightarrow D_s$  et du flux incident  $F$  ont été proposées dans la littérature. Elles s'écrivent toutes sous la forme  $\ell \approx (D \rightarrow D_s/F)^{1/n}$  avec en général  $n \approx 6$  [4, 21, 22]. Ainsi lorsque  $F$  est petit devant  $D \rightarrow D_s$ , les adatoms peuvent diffuser sur une grande distance. Si cette distance est plus grande que la distance entre marches, la croissance a lieu par avancée de marches. Si la longueur de diffusion est plus petite que la distance entre marches, alors la probabilité de nucléation 2D entre les marches n'est pas négligeable.  $D \rightarrow D_s$  dépendant de façon étroite de  $T$ , il existe une température de transition entre une croissance par nucléation sur les terrasses et une croissance par avancée de marches. Une telle transition est effectivement observée expérimentalement.

Signalons enfin que nous n'avons ici considéré que le cas de la croissance à partir d'une vapeur de façon à saisir l'essentiel des mécanismes de croissance par la surface. Dans le cas d'une croissance à partir d'un bain fondu ou d'une autre face solide, d'autres limitations cinétiques apparaissent, liées à la diffusion dans la phase mère ainsi qu'à des problèmes de conduction thermique. Ces problèmes ne font pas l'objet du présent ouvrage et nous renvoyons le lecteur intéressé à des ouvrages spécifiques aux mécanismes de croissance [1–4].



# Chapitre 2

## Croissance épitaxiale

NOUS ALLONS MAINTENANT CONSIDÉRER LA CROISSANCE d'un matériau A sur un matériau B, que l'on appelle épitaxie. Nous nous intéresserons plus particulièrement dans ce paragraphe à la définition des relations d'épitaxie, puis aux modes de croissance. Dans ce dernier cas, nous considérerons deux situations selon que les matériaux A et B sont déformés élastiquement ou non.

### 2.1 Le concept d'épitaxie

Lorsque le matériau A trouve un arrangement cristallographique possible par rapport au réseau cristallin de surface du support B monocristallin, A peut pousser également sous forme de monocristal : on parle alors d'épitaxie<sup>1</sup>. Nous avons déjà fait de l'épitaxie sans le dire ne serait-ce que dans le modèle de Frank et Van der Merwe développé dans la partie précédente, où nous avons supposé qu'il y avait épitaxie de A sur B. Le concept d'épitaxie a été défini et établi expérimentalement par Royer [23] et deux cristaux d'espèces différentes sont dits être en relation d'épitaxie lorsqu'on peut définir un plan cristallographique d'accolement commun, et dans ce plan des directions cristallographiques communes.

Notons que la relation d'épitaxie implique simplement que dans les directions cristallographiques communes  $i$ , le désaccord paramétrique  $m = (|\vec{n}_i| - |\vec{n}'_i|)/|\vec{n}_i|$  où  $\vec{n}_i$  est le paramètre dans la direction  $i$  est faible voire nul. Il existe alors dans le plan de l'épitaxie une maille plane pseudo-commune simple ou multiple des deux partenaires. Un cas trivial d'épitaxie à désaccord paramétrique nul serait la croissance de deux matériaux cubiques de même paramètre avec des réseaux cristallographiques en coïncidence parfaite. La relation d'épitaxie se note généralement en donnant les plans cristallographiques de A et B qui se superposent, ainsi que deux directions dans ces plans qui sont

---

<sup>1</sup>Du grec  $\varepsilon\pi\iota$  (« sur »)  $\tau\alpha\xi\iota\sigma$ ,  $\varepsilon\omega\sigma$  (« mise en ordre »).

parallèles. Ainsi, dans le cas de la figure 2.1, on notera la relation d'épitaxie :  $A [1\bar{1}00] // B [001]$  et  $A (0001) // B (010)$ .

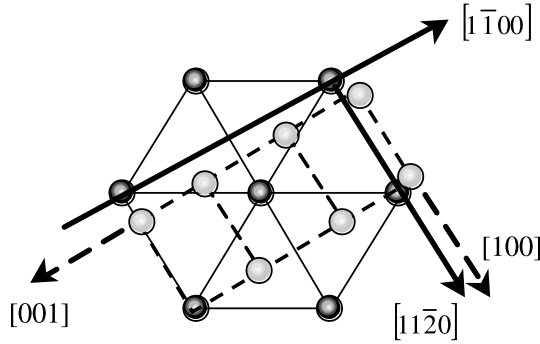


FIG. 2.1 – Exemple d'épitaxie d'un cristal hexagonal (nœuds noirs) sur un cristal quadratique (nœuds gris reliés par des pointillés). Les deux cristaux ont un plan d'accolement commun (ici le plan (0001) d'une structure et le plan (010) de l'autre) et dans ce plan deux directions cristallographiques communes (ici  $[1\bar{1}00]$  et  $[001]$  d'une part et  $[11\bar{2}0]$  et  $[100]$  d'autre part).

Illustrons ici l'énoncé général de Royer par quelques cas où le motif est un atome placé aux nœuds du réseau. Il est trivial d'envisager une relation d'épitaxie entre deux matériaux de même structure, avec un désaccord paramétrique faible. La situation est par contre beaucoup moins évidente dans le cas de matériaux de structures cristallographiques volumiques différentes. Nous nous proposons d'énumérer quelques exemples courants. Commençons par le cas de l'épitaxie d'une face (110) d'une structure cc sur un réseau hexagonal (plan (111) d'un cfc ou (0001) d'un hcp) et réciproquement. On distingue alors deux types de relation d'épitaxie : la relation d'épitaxie dite de Nishiyama-Wasserman [24, 25], où l'un des côtés du rectangle (110) coïncide avec un côté de l'hexagone, et la relation d'épitaxie dite de Kurjumov-Sachs [26] où une des diagonales du rectangle (110) coïncide avec une des diagonales de l'hexagone. Citons aussi la possibilité de faire croître un plan (110) d'une structure cc sur un réseau carré (plan (100) d'un cfc) dans le cas où le désaccord paramétrique est très grand. Quelques autres cas sont illustrés sur la figure 2.2.

Notons que l'influence du contact épitaxial sur la croissance du cristal déposé peut être très importante à la fois thermodynamiquement et structuralement. Du point de vue thermodynamique, la nature du contact va jouer sur l'énergie d'adhésion et donc sur les conditions de mouillage et de croissance (voir 2.2.1.2 et 5<sup>e</sup> partie). Du point de vue structural, la nature du contact influe sur la nature cristallographique de la phase déposée. Lorsque le désaccord paramétrique est nul dans le plan de croissance pour deux directions cristallographiques, A va croître tout en conservant sa structure stable dans les conditions normales. Citons par exemple les systèmes Cr-cc/Fe-cc(001)

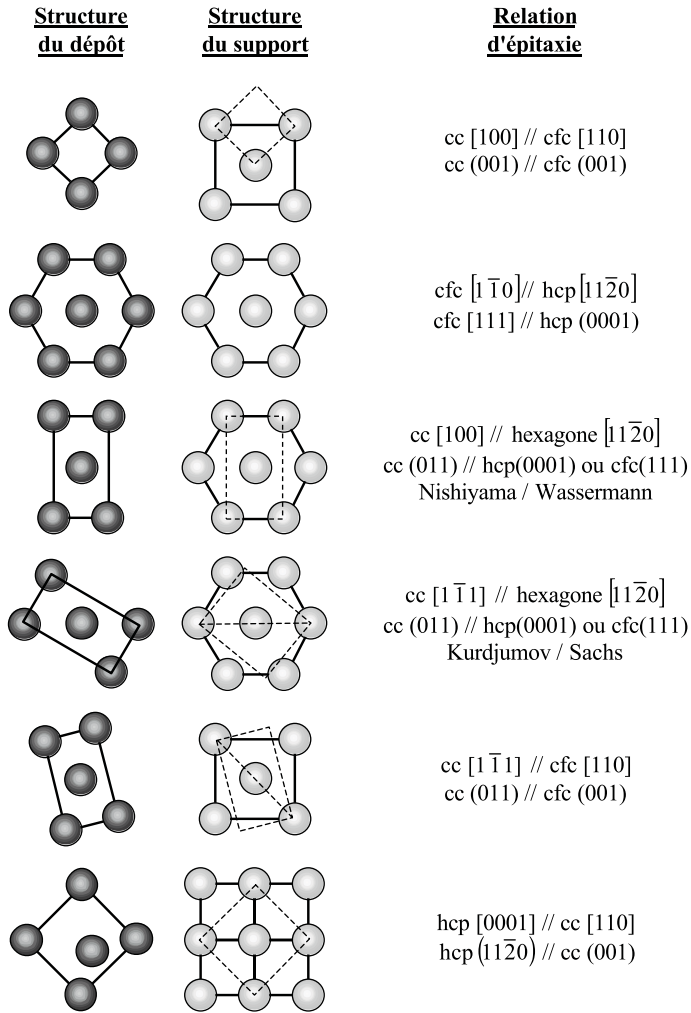


FIG. 2.2 – Exemples de relation d'épitaxie. Pour une bonne visualisation des relations nous avons séparé les mailles grises et noires et représenté la coïncidence des réseaux en pointillé. Attention, dans le dernier cas d'un plan hcp (11 $\bar{2}$ 0), l'atome dans la maille n'est pas situé au centre de celle-ci (voir exercice XI).

( $m = 0,6 \%$ ), Fe-cc/Ag-cfc(001) ( $m = -0,6 \%$ ), ou encore Ir-cfc(111)/Ru-hcp(0001) ( $m = 0,5 \%$ ). Lorsque le désaccord paramétrique n'est pas nul et que le cristal doit se déformer pour être accommodé sur son substrat, la contrainte imposée par le substrat peut conduire à la croissance de phases allotropiques comme Fe-cfc/Cu-cfc(001) ( $m = -1 \%$ ), ou Co-cfc/Cu-cfc(001) ( $m = -1,9 \%$ ) ou des structures stables mais déformées. Les déformations

peuvent être facilement calculées lorsque le matériau A adopte le paramètre du support B. On dit alors qu'il y a épitaxie cohérente (voir exercices IX, X, XI).

Bien évidemment, ces cas illustrent les situations idéales. Dans le cas de fort désaccord paramétrique entre les directions cristallographiques principales, il se peut qu'il existe pour d'autres directions moins triviales des désaccords paramétriques faibles qui favoriseront un mode d'épitaxie auquel on ne s'attend *a priori* pas. Citons un exemple : on désire faire pousser du fer dans sa structure allotropique cfc ( $a = 0,358$  nm) sur de l'or cfc ( $a = 0,408$  nm). Le désaccord paramétrique entre les plans (001) est grand ( $m = -12$  %), et ce désaccord intervient dans les deux directions du plan (001). Le fer préfère alors s'épitaxier dans la structure cc en plan (110) car le désaccord paramétrique entre les rangées atomiques (100) du fer cc (0,2866 nm) et les directions (11 $\bar{2}$ 0) de l'or (0,2884 nm) est très faible ( $m = -0,6$  %). On observe effectivement bien ce type d'épitaxie Nishiyama-Wasserman sur le système Fe/Au(111).

Soulignons cependant que les structures déformées susceptibles de croître emmagasinent une énergie élastique importante. Ainsi au-delà d'un certain volume de matière déposée, il sera plus favorable au système de relaxer de l'énergie élastique par introduction de défauts que de continuer à emmagasiner de l'énergie élastique. Nous verrons au paragraphe 2.2.2.3 le cas de l'introduction de dislocations d'interface.

## 2.2 Approche énergétique des modes de croissance

### 2.2.1 Cas sans élasticité

Jusqu'à présent, nous n'avons considéré arbitrairement que le cas d'une croissance 2D. Ce n'est évidemment pas le cas général puisque trois modes de croissance sont expérimentalement observés : le mode de croissance bidimensionnel (2D), ou couche par couche, connu sous le nom de mode de croissance Frank-Van der Merwe [27], le mode de croissance tridimensionnelle, ou mode de croissance Volmer-Weber [28], et le mode mixte débutant par une croissance 2D devenant 3D au bout d'une certaine épaisseur critique et connu sous le nom de mode de croissance Stranski-Krastanov [29]. Ces modes de croissance, illustrés sur la figure 2.3, peuvent être prédits à partir de simples considérations énergétiques. C'est ce que nous allons faire dans le paragraphe suivant après avoir établi l'équation dite de Dupré permettant de connecter l'énergie d'adhésion entre les deux cristaux A et B à l'énergie interfaciale.

#### 2.2.1.1 Relation de Dupré

Nous nous proposons d'examiner énergétiquement ce qui se passe lorsque nous déposons un matériau A sur un support B. Établissons tout d'abord

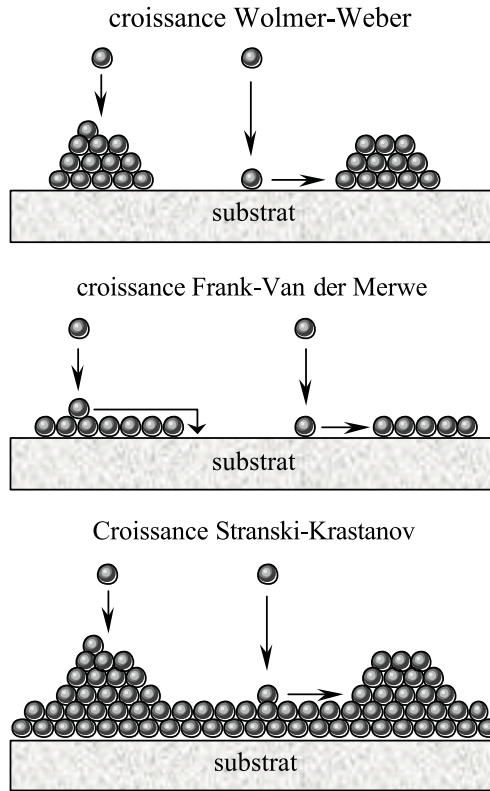


FIG. 2.3 – Schématisation des divers modes de croissance. Notons que dans le cas de la croissance Frank-Van der Merwe idéale, une nouvelle couche ne commence à croître que lorsque la précédente est complète.

l'équation reliant les énergies de surface de A et B, notées  $\gamma_A$  et  $\gamma_B$ , avec l'énergie d'interface de A sur B, notée  $\gamma_{AB}$ . Pour cela, nous partons de deux échantillons massifs A et B, nous coupons ces deux échantillons afin de créer deux surfaces A et deux surfaces B, et nous créons deux interfaces AB. La figure 2.4 montre le bilan énergétique de l'opération.

Pour obtenir deux surfaces de A, il faut fournir deux fois l'énergie de surface de A et de même pour B. On définit l'énergie d'adhésion de B sur A (ou réciproquement) comme étant l'énergie qu'il faut fournir pour séparer les couches A et B. Exactement comme pour l'énergie de surface, l'énergie d'adhésion est nécessairement positive, le cas négatif voulant dire qu'il est plus favorable d'avoir les deux couches séparées que collées l'une sur l'autre. Sur le bilan de la figure 2.4 apparaît donc une énergie qui « mesure » l'écart entre les énergies d'interface AA et BB d'une part et AB d'autre part. On obtient

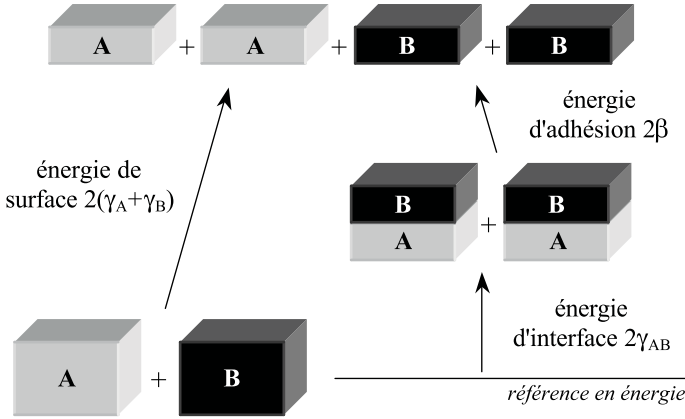


FIG. 2.4 – Processus thermodynamique permettant d'établir la relation de Dupré (d'après [13, 30]) Ici A et B sont isomorphes de telle façon qu'il n'est pas nécessaire de déformer l'un des deux matériaux avant de les accoler.

ainsi le bilan suivant connu sous le nom de relation de Dupré :

$$\gamma_{AB} = \gamma_A + \gamma_B - \beta \quad (2.1)$$

Plusieurs remarques sur l'énergie d'interface s'imposent. Tout d'abord, et contrairement à l'énergie d'adhésion  $\beta$ , l'énergie d'interface  $\gamma_{AB}$  ne peut pas être simplement obtenue par un processus de clivage. D'autre part,  $\gamma_{AB} = \gamma_{BA}$ . Ensuite  $\gamma_{AA} = \gamma_{BB} = 0$ . Enfin, cette énergie d'interface, peut être positive ou négative, contrairement à l'énergie de surface ou à l'énergie d'adhésion. Dans un modèle de premiers voisins, on peut définir cette énergie d'interface exactement comme le coefficient de mélange  $\lambda$  défini à la 2<sup>e</sup> partie de ce livre dans le cas des alliages (voir exercice IV).

### 2.2.1.2 Mode de croissance 3D à l'équilibre

Considérons une enceinte fermée de volume  $V$  et température  $T$  donnés, renfermant le substrat B entouré d'une vapeur de A. Calculons la différence d'énergie libre entre l'état final (la formation d'un noyau de  $n$  atomes de A sur B) et l'état initial (le substrat B en contact avec la vapeur de A). Considérant que la pression  $P$  dans l'enceinte reste constante pendant la croissance (ce qui est parfaitement justifié pour un volume grand par rapport à la surface recevant le dépôt), la variation d'énergie libre s'écrit :

$$\Delta F = -n\Delta\mu + \sum_i \gamma_i A_i + (\gamma_{AB} - \gamma_B) A_{AB} \quad (2.2)$$

où  $\Delta\mu$  est la différence de potentiel chimique entre la phase gazeuse et la phase adsorbée. Le premier terme de l'équation (2.2) correspond donc à l'énergie



chimique due à la transition de phase, vapeur/cristal. Le second terme correspond à l'énergie de surface du cristal considéré comme étant un polyèdre formé de  $i$  faces d'aires  $A_i$  (voir figure 2.5). Le dernier terme correspond à l'énergie nécessaire pour remplacer la face exposée du substrat par une interface AB. Soit  $V$  le volume du cristal et  $\varpi$  le volume occupé par un atome, alors  $n = V/\varpi$ . Afin d'étudier la variation d'énergie du système au cours de la formation du cristal, cherchons le minimum de l'énergie en écrivant  $d\Delta F = 0$ , ce qui conduit à :

$$-\frac{dV}{\varpi}\Delta\mu + \sum_i \gamma_i dA_i + (\gamma_{AB} - \gamma_B)dA_{AB} = 0$$

Considérons plus précisément que le cristal polyédrique est formé de pyramides de hauteurs respectives  $h_i$  (voir figure 2.5). Le volume du cristal et la variation de volume dans (2.2) s'écrivent alors :

$$V = \frac{1}{3} \sum_i h_i A_i \quad \text{et} \quad dV = \frac{1}{3} \sum_i h_i dA_i + \frac{1}{3} \sum_i A_i dh_i$$

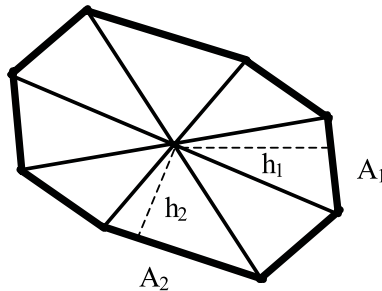


FIG. 2.5 – Cristal polyédrique (ici 2D) formé de pyramides de surface de base  $A_i$  et de hauteur  $h_i$ .

Cependant, en considérant que la variation de volume peut également s'obtenir en variant les distances  $h_i$  à surface constante sous la forme :

$$dV = \sum_i A_i dh_i,$$

il vient naturellement<sup>2</sup> (en comparant ces deux expressions de la variation de volume) :

$$dV = \frac{1}{2} \sum_i h_i dA_i$$

<sup>2</sup>Notons que la variation de volume ainsi calculée ne prend pas en compte les effets de coins.

Utilisant cette dernière forme de la variation de volume, (2.2) devient :

$$\sum_i \left( \gamma_i - \frac{h_i \Delta\mu}{2\varpi} \right) dA_i + \left( \gamma_{AB} - \gamma_B - \frac{h_{AB} \Delta\mu}{2\varpi} \right) dA_{AB} = 0 \quad (2.3)$$

qui conduit pour un cristal polyédrique aux expressions d'équilibre suivantes (en utilisant la relation de Dupré (2.1) :

$$\frac{\Delta\mu}{2\varpi} = \frac{\gamma_i}{h_i} = \frac{\gamma_{AB} - \gamma_B}{h_{AB}} = \frac{\gamma_A - \beta}{h_{AB}} \quad (2.4)$$

où  $h_{AB}$  correspond à la distance entre le point de Wulff et l'interface AB. Les équations (2.4) constituent le théorème de Wulff-Kaishew [31] exprimant la forme d'équilibre d'un cristal A déposé sur un substrat B. Les  $i$  premières équations sont identiques à celles obtenues *via* le théorème de Wulff établi dans la première partie de cet ouvrage<sup>3</sup>. Elles signifient donc que la forme d'équilibre du cristal n'est pas modifiée par le substrat. La dernière équation de (2.4) est nouvelle, et montre que l'existence du substrat revient à tronquer la forme d'équilibre usuelle (sans substrat), la hauteur de la troncature  $H = h_{AB} + h_A$  dépendant de la valeur du coefficient  $\Phi = 2\gamma_A - \beta$ . En remarquant que  $\gamma_i/h_i$  est positif, on obtient les résultats suivants<sup>4</sup> (voir figure 2.6) :

- (i) La croissance sur la surface n'a lieu que si  $\Delta\mu > 0$ .
- (ii) Si  $\beta = 0$ , le cristal est libre (pas de substrat) et sa forme d'équilibre (ici un polyèdre) est donnée par le théorème de Wulff.
- (iii) Si  $\beta < \gamma_A$  alors  $h_{AB} > 0$ , le cristal a la forme d'un polyèdre tronqué à la base.
- (iv) Si  $\beta = \gamma_A$  alors  $h_{AB} = 0$ , le cristal est un polyèdre à demi-enterré.
- (v) Si  $\gamma_A < \beta < 2\gamma_A$ ,  $h_{AB} < 0$ , la troncature est telle que seule la partie supérieure du polyèdre libre émerge du cristal.
- (vi) Si  $\beta \rightarrow 2\gamma_A$  alors  $h_{AB}$  tend vers  $-h_A$  la distance entre le point de Wulff et la face sommitale du polyèdre. La forme d'équilibre du cristal doit donc tendre vers celle d'un cristal bidimensionnel.

Le cas  $\beta > 2\gamma_A$  ne peut être étudié à l'aide du formalisme précédent et nous allons montrer par la suite qu'il correspond à une croissance 2D. La croissance d'îlots 3D en équilibre avec la vapeur n'est donc possible que si d'une part  $\Delta\mu > 0$  et d'autre part  $\Phi = 2\gamma_A - \beta > 0$ . La première condition se comprend aisément : elle nous indique qu'il ne peut y avoir croissance que si la pression du gaz est supérieure à la pression de vapeur saturante (équation (1.1)). La deuxième condition est nouvelle. Elle peut également s'écrire, en utilisant la relation de Dupré (2.1), sous la forme décrite par Bauer [32] :

$$\Phi = 2\gamma_A - \beta = \gamma_A - \gamma_B + \gamma_{AB} > 0$$

<sup>3</sup>La démonstration du chapitre 1 établie pour un cristal libre est cependant plus générale car elle prend en compte également les parties courbes du cristal.

<sup>4</sup>On peut se convaincre de ces résultats en examinant le cas d'une goutte sphérique sans facette. Dans ce cas,  $h_i = R$  le rayon de la goutte et  $\gamma_i = \gamma_B$  l'énergie de surface de B.

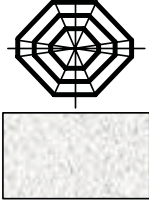



$\Delta\mu < 0$	$\Delta\mu \geq 0$			
Pas de condensation	$\beta = 0$ condensation en phase gazeuse	$0 \leq \beta \leq 2\gamma_A$ Croissance 3D		
		$0 \leq \beta < \gamma_A$ 	$\beta = \gamma_A$ 	$\gamma_A < \beta < 2\gamma_A$ 

FIG. 2.6 – Forme d’équilibre d’un cristal polyédrique sur un substrat étranger en fonction de  $\Delta\mu$  et  $\beta$  (voir texte).

$\Phi$  sera appelé par la suite coefficient de mouillage. On aboutit donc aux critères de croissance d’îlots 3D à l’équilibre :

$$\Phi > 0 \quad \text{et} \quad \Delta\mu > 0 \quad \text{croissance 3D à l’équilibre} \quad (2.5)$$

Ce critère peut également être obtenu en étudiant la relation de Young qui donne l’angle entre la tangente à la surface de la goutte et le support au lieu de contact en fonction des énergies de surface et interface (voir exercice VII).

### 2.2.1.3 Mode de croissance 2D à l’équilibre

Comme précédemment, considérons le cas de la croissance d’un îlot mais cette fois-ci bidimensionnel (2D) formé de  $n$  atomes. La variation d’énergie libre nécessaire pour former ce cristal à partir d’une vapeur s’écrit (voir équation (1.18)) :

$$\Delta F(n) = -n(\Delta\mu - a^2\Phi) + a\sqrt{n} \sum_{i=1}^p C_i \rho_i$$

où une fois de plus  $\Delta\mu$  est la différence de potentiel chimique (par atome) entre la phase gazeuse et la phase adsorbée. Le premier terme de  $\Delta F(n)$  correspond à l’énergie nécessaire pour créer le cristal 2D par condensation d’atomes de A à partir d’une vapeur où  $\Phi$ , le coefficient de mouillage, correspond à l’énergie nécessaire pour remplacer la face exposée du substrat par une interface AB (une fois de plus  $a$  est une dimension atomique). Rappelons que pour avoir une croissance 2D, c’est-à-dire pour qu’énergétiquement il soit plus favorable de créer une interface AB, il est nécessaire que le coefficient  $\Phi$  soit négatif. Le second terme de  $\Delta F(n)$  correspond maintenant à l’énergie de lièrière du cristal 2D considéré comme un polyèdre formé de  $i$  lièrières d’énergie  $\rho_i$  et

où  $C_i$  est un coefficient décrivant la géométrie de l'îlot<sup>5</sup>. Il est facile de voir que si  $\Delta\mu < -|\Phi|a^2$  alors  $\Delta F(n)$  est une fonction positive croissante de  $n$  (la nucléation 2D n'est donc pas possible) alors que si  $\Delta\mu > -|\Phi|a^2$ ,  $\Delta F(n)$  passe par un maximum pour  $n = n^*$  avant de décroître et de devenir négative. L'expression de  $n^*$  est donnée par la minimisation de  $\Delta F$ . On trouve une expression identique à (1.20) mais cette fois-ci avec un coefficient de mouillage non nul :

$$\sqrt{n^*} = \frac{\sum_{i=1}^p C_i \rho_i}{2(\Delta\mu + |\Phi|a^2)}$$

Cette expression devant être positive, on retrouve donc la condition de nucléation 2D,  $\Delta\mu > \Delta\mu_c = -|\Phi|a^2$ . Tout germe critique 2D contenant un nombre d'atomes supérieur à  $n^*$  gagne de l'énergie en condensant des atomes supplémentaires à sa lisière (il croît) alors que tout germe 2D contenant un nombre d'atomes plus faible ne gagne de l'énergie qu'en perdant des atomes (le germe disparaît). Ainsi le critère de croissance d'un germe 2D s'écrit :

$$\Phi < 0 \quad \text{et} \quad \Delta\mu > \Delta\mu_c = -|\Phi|a^2 \quad \text{croissance 2D à l'équilibre.} \quad (2.6)$$

Soulignons que cette condition sur la sursaturation signifie qu'il est possible d'avoir une croissance 2D à sous-saturation. En d'autres termes, A peut se déposer sur B même lorsque la température de la source A est inférieure à la température du substrat B !

Soulignons également la différence subtile entre la nucléation et la croissance d'une couche 2D telle que nous venons de la voir et la notion de croissance bidimensionnelle d'un film mince où l'on s'intéresse à la croissance couche par couche du film. Dans ce cas, on peut s'intéresser, comme nous l'avons fait dans la 5<sup>e</sup> partie (paragraphe 3.3.3), aux conditions de croissance d'un film formé de  $z$  couches. La variation d'énergie libre lors du processus de formation de ces  $z$  couches s'écrit alors, comme dans la 5<sup>e</sup> partie<sup>6</sup> :

$$\Delta F(z) = -z\Delta\mu - |\Phi_\infty|a^2(1 - \exp(-z/\zeta))$$

Cette formulation, indépendante du mécanisme de nucléation-croissance, permet de voir immédiatement que si  $\Delta\mu$  est positif<sup>7</sup>,  $\Delta F(z)$  est une fonction négative décroissante de  $z$ . Le minimum de  $\Delta F(z)$  est donc obtenu pour  $z \rightarrow \infty$ . En d'autres termes, il n'est pas possible de stabiliser un film de hauteur  $z$  finie (du moins en utilisant un réservoir de A infiniment grand puisqu'il est évident que pour un réservoir de taille finie la croissance de A sur B s'arrête lorsque le réservoir est épuisé!). Le cas  $\Delta\mu < 0$  est bien plus

<sup>5</sup>Rappelons (voir exercice V) que pour un îlot circulaire  $C_i = 2\sqrt{\pi}$ .

<sup>6</sup>Soulignons que dans le cas de la nucléation 2D nous n'avons pas pris en compte la dépendance du mouillage avec le nombre de couches,  $\Phi(z) = \Phi_\infty(1 - \exp(-n/\zeta))$  mais ce n'est pas essentiel (voir fusion de surface en première partie et [32]).

<sup>7</sup>Notons que cette fois-ci nous avons défini un potentiel chimique par couche et non plus par atome.

intéressant puisque les deux termes de l'expression de  $\Delta F(z)$  ont des signes opposés permettant de définir un nombre de couches d'équilibre :

$$z^* = \ln \left( \frac{\Phi_\infty a^2}{\Delta\mu} \right)$$

tel que défini au  $n$  dans la 4<sup>e</sup> partie, paragraphe 3.3.3 (sauf que nous avons ici défini un potentiel chimique par atome d'où la dépendance différente en  $a$ ). Ainsi, de façon plus générale nous retiendrons qu'il est possible de faire croître un nombre  $z^*$  de couches 2D d'équilibre lorsque les conditions suivantes sont remplies :

$$\Phi < 0 \quad \text{et} \quad -a^2 |\phi_\infty| < \Delta\mu < 0 \quad \text{existence à l'équilibre de } z^* \text{ couches 2D} \quad (2.7)$$

(en effet, pour que  $z$  soit positif, il faut aussi que  $\Phi_\infty a^2 / \Delta\mu > 1$ ). Nous reviendrons plus précisément sur ces points au paragraphe 2.2.2.2.

#### 2.2.1.4 Mode de croissance Stranski-Krastanov

Les conditions de croissance 2D et 3D prédites dans les approches précédentes sont bien évidemment équivalentes à celles déterminées de façon différente dans la partie 5<sup>8</sup>. Mais notons que dans ces modèles, la croissance dite Stranski-Krastanov (ou SK) (voir figure 2.3) où la croissance est tout d'abord bidimensionnelle puis tridimensionnelle, n'est pas prédite. On pourrait penser que dans des conditions d'équilibre il faut que le coefficient de mouillage  $\Phi$  devienne dépendant du nombre de couches, et plus précisément soit négatif en début de croissance (pour avoir les couches 2D) puis devienne positif au-delà d'une certaine épaisseur critique pour avoir la croissance 3D. Cependant la seule prise en compte d'effets de taille par le biais d'une dépendance des énergies de surface avec le nombre de couches, ne permet pas un changement de signe du coefficient de mouillage. Nous allons voir que la croissance SK à l'équilibre résulte d'une variation de  $\Phi$  avec le nombre de couches, auquel doit s'ajouter un élément supplémentaire tel que la relaxation élastique des couches.

### 2.2.2 Cas avec élasticité

#### 2.2.2.1 Déformation dans un dépôt en épitaxie cohérente

Le paragraphe précédent a été consacré à l'étude des modes de croissance, dans des conditions proches de l'équilibre, sans tenir compte des contraintes

---

<sup>8</sup>Rappelons que dans la pratique, il est très difficile de déterminer les énergies de surface ou d'interface nécessaires pour calculer  $\Phi$ . Néanmoins, l'énergie de surface d'un élément étant évidemment liée à son énergie de cohésion, plus l'énergie de cohésion est grande (plus sa température de fusion est grande), plus l'énergie de surface sera grande. Par conséquent, on peut s'attendre à une croissance 2D pour un matériau A ayant une température de fusion bien inférieure à celle de B, car dans ce cas  $\gamma_A \ll \gamma_B$ .

élastiques. Nous avons cependant vu, dès la définition de l'épitaxie en début de chapitre, que le matériau A pouvait être contraint par le support B, entraînant une déformation élastique de A. C'est en particulier le cas de l'épitaxie cohérente où le cristal A adopte le paramètre du cristal B dans le plan de contact<sup>9</sup>. On peut calculer la déformation élastique correspondante en appliquant la théorie élastique. Pour cela, nous considérons que :

- (1) Le dépôt A subit une contrainte biaxiale ( $\sigma_{xx}(z=0) = \sigma_{yy}(z=0) = \sigma$ ) qu'on suppose uniforme dans le plan de l'interface ( $z=0$ ).
- (2) Le dépôt est déformé de façon homogène dans toute son épaisseur.
- (3) La surface du dépôt (en  $z = h$ ) étant libre de toute contrainte<sup>10</sup>  $\sigma_{zz}(z=h) = 0$ .
- (4) Le dépôt est assez mince pour que la condition à la surface libre soit valable dans toute l'épaisseur du dépôt soit  $\sigma_{zz}(z) = \sigma_{zz}(z=h) = 0$ .
- (5) Il n'y a pas de cisaillement  $\sigma_{ij} = 0$  pour  $i \neq j$ .
- (6) Les déformations sont assez petites pour que les lois de l'élasticité linéaire puissent être appliquées (voir appendice A).

Compte tenu de ces hypothèses, complétées par l'hypothèse de matériaux A et B élastiquement isotropes, le tenseur des contraintes, et par application des lois de Hooke, le tenseur des déformations s'écrivant :

$$\left\{ \begin{array}{l} \sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \sigma \\ \sigma_{zz} = \sigma_{xy} = \sigma_{xz} = \sigma_{yz} = 0 \end{array} \right. \quad \text{d'où} \quad \left\{ \begin{array}{l} \varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = \varepsilon_{//} = \frac{(1-\nu)}{E}\sigma \\ \varepsilon_{zz} = \varepsilon_{\perp} = -\frac{2\nu}{E}\sigma \end{array} \right. \quad (2.8)$$

où  $E$  est le module de Young et  $\nu$  le coefficient de Poisson (proche de 0,3 pour la plupart des matériaux). Dans le cas de l'épitaxie cohérente, le paramètre dans le plan de A  $a_{//0}$  devient par déformation  $a_{//}$  égal au paramètre  $b_{//}$  dans le plan du substrat B (cas de la pseudomorphie). A est donc déformé d'une quantité  $m$  (désaccord paramétrique) définie par  $m = (b_{//} - a_{//0})/a_{//0}$ <sup>11</sup>. On peut ainsi calculer d'après (2.8) :

$$\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = m \quad \text{et} \quad \varepsilon_{zz} = -\left(\frac{2\nu}{1-\nu}\right)m = -\left(\frac{2\nu}{1-\nu}\right)\left(\frac{b_{//} - a_{//0}}{a_{//0}}\right) \quad (2.9)$$

<sup>9</sup> *Stricto sensu*, le support n'exerce pas une contrainte biaxiale permettant de calculer les déformations, mais du fait de l'accommodation des deux cristaux, la déformation  $m$  revient à exercer des contraintes biaxiales.

<sup>10</sup> Il ne s'exerce aucune pression sur le cristal. Pour une croissance en phase liquide, on pourrait considérer qu'une pression hydrostatique s'exerce.

<sup>11</sup> Remarquer que le désaccord paramétrique ainsi défini n'est pas exactement le désaccord paramétrique  $f$  défini dans le modèle de Frank et Van der Merwe décrit dans la partie 5. C'est pourquoi nous l'appelons  $m$ . C'est lui que nous utiliserons par la suite.

Il est important de noter le signe opposé de  $m$  et de  $\varepsilon_{zz}$  traduisant le fait bien connu que si l'on dilate un matériau dans le plan, il se contracte dans la direction perpendiculaire. De façon analogue, si on le contracte dans le plan, il se dilate dans la direction perpendiculaire (voir exercice X).

Le dépôt contraint emmagasine de l'énergie élastique. De ce fait se pose la question de la stabilité du dépôt qui ne peut lors de sa croissance emmagasiner une énergie élastique croissante. Plus précisément, plusieurs situations peuvent être envisagées. Pour de faibles épaisseurs, l'énergie élastique emmagasinée est assez faible pour que le dépôt reste contraint de façon homogène. Pour de plus fortes épaisseurs, la morphologie du dépôt peut évoluer de façon à minimiser les contraintes élastiques, soit en présentant des ondulations de surface (voir exercice VIII) soit en formant des îlots 3D. Enfin, des défauts d'interface du type dislocations interfaciales peuvent permettre, en relaxant les contraintes, de stabiliser une structure relaxée, voire dans des cas extrêmes, de provoquer une délamination du film qui se détache plus ou moins partiellement de son substrat. Dans le paragraphe 2.2.2.2 nous considérerons le cas de la modification de la morphologie du dépôt avec la contrainte, dans le paragraphe 2.2.2.3 l'effet de l'introduction de dislocations interfaciales.

### 2.2.2.2 Description thermodynamique à l'équilibre

L'effet des contraintes élastiques sur les mécanismes de croissance est un problème délicat pour trois raisons. La première difficulté provient du fait qu'en présence d'élasticité les contraintes de surface, qui sont les premiers termes du développement de l'énergie de surface par rapport aux déformations volumiques, doivent jouer (voir première partie). La deuxième difficulté provient de la description des déformations élastiques qui sont généralement anisotropes et inhomogènes. La troisième difficulté provient du fait que les effets élastiques dominant à grande distance peuvent affecter les processus de diffusion. Il n'est pas de notre propos dans cet ouvrage de décrire tous les effets élastiques sur les mécanismes de croissance et/ou de surface (le lecteur intéressé pourra consulter [33]). Nous nous contenterons, de façon analogue à ce que nous avons fait dans le paragraphe précédent, d'une description à l'équilibre thermodynamique de l'état stable. Le processus est cependant quand même complexe. Considérons simplement par exemple l'étude de la forme d'équilibre d'un cristal contraint. La forme d'équilibre d'un cristal est celle qui minimise (toutes choses égales par ailleurs) son énergie totale. Pour un cristal libre de toutes contraintes externes, l'énergie volumique du cristal (par unité de volume) est indépendante de la forme du cristal, mais pas son énergie de surface ; de ce fait nous avons vu que la forme d'équilibre d'un tel cristal est celle qui minimise son énergie de surface. Ceci nous a conduit à l'expression de la forme d'équilibre sous la forme du théorème de Wulff pour un cristal libre ou de Wulff-Kaisew pour un cristal déposé. Dans le cas d'un cristal contraint, l'énergie élastique volumique dépend de la façon dont les contraintes sont appliquées et de la façon dont le cristal se relaxe. La relaxation s'effectuant par

les bords du cristal, l'énergie volumique est une fonction de la forme du cristal. De ce fait, la forme d'équilibre ne peut plus être simplement analysée comme étant la forme qui minimise l'énergie de surface, mais comme la forme qui minimise l'énergie de surface augmentée de l'énergie élastique de volume. Le problème est encore plus complexe pour un cristal contraint par son substrat puisque la relaxation élastique doit bien évidemment dépendre des constantes élastiques du substrat (le dépôt doit se relaxer d'autant plus facilement que son substrat est mou ou plus exactement que le rapport entre les rigidités du substrat et du dépôt est faible). De plus, le cristal déposé lorsqu'il se relaxe doit partiellement déformer le substrat sous-jacent qui va donc jouer un rôle dans la forme du cristal déposé.

Malgré toutes ces difficultés il est possible de faire un modèle simple [34] dans lequel (1) on néglige l'effet des contraintes de surface (hypothèse valable pour des cristaux de taille pas trop faible), (2) on modélise la relaxation par un facteur de relaxation éventuellement calculable *a posteriori* pour chaque forme et (3) on suppose que les constantes élastiques du cristal et de son substrat sont identiques. Nous allons, avec ces hypothèses, établir les conditions de croissance en présence d'élasticité en considérant un processus thermodynamique (voir figure 2.7) dans lequel un cristal de forme parallélépipédique (hauteur  $h$ , largeur  $\ell$ ) croît sur  $z$  couches bidimensionnelles. L'avantage d'un tel processus décrivant une croissance Stranski-Krastanov est qu'il permet de se ramener à une croissance de type Volmer-Weber lorsque le volume du cristal polyédrique est nul ou à une croissance de type Frank-Van der Merwe lorsque  $z = 0$ . Nous considérerons comme ingrédients supplémentaires (par rapport au cas sans élasticité) la dépendance du coefficient de mouillage avec le nombre de couches ainsi que l'énergie élastique emmagasinée dans le système.

Dans le processus thermodynamique décrit sur la figure 2.7, le cristal et les sous-couches sont formés à partir de la vapeur. L'ensemble est alors déformé de façon homogène avant adhésion sur le substrat B. Enfin, dans une dernière étape, le système relaxe ses contraintes afin de minimiser son énergie totale. Nous noterons  $L$  la taille latérale du cristal B et  $\ell$  la taille latérale (dans le plan de surface) de l'îlot tridimensionnel A .

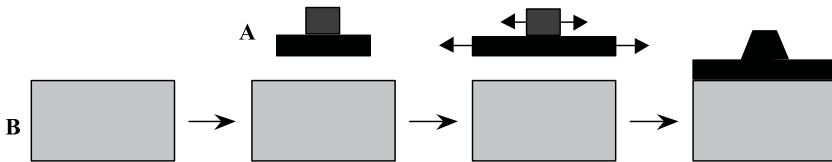


FIG. 2.7 – Processus thermodynamique décrivant la croissance Stranski Krastanov avec formation d'un îlot 3D sur des couches 2D, puis déformation de l'ensemble au paramètre du substrat et enfin adhésion sur le substrat B (avec relaxation élastique partielle de l'îlot 3D).



La variation d'énergie élastique associée à ce processus comprend trois termes :

1) L'énergie de formation du système composée de l'énergie de formation des  $z$  sous-couches et de l'énergie de formation du cristal 3D de volume  $V = h\ell^2$  ( $\Delta\mu$  est la variation de potentiel chimique par unité de volume entre la vapeur et le cristal) :

$$\Delta F_1 = -\Delta\mu (zaL^2 + h\ell^2)$$

2) Le travail de formation des surfaces et interfaces composé de l'énergie de formation de la surface sommitale et de l'interface basale (premier terme) et de l'énergie de formation des surfaces latérales :

$$\Delta F_2 = \Phi_\infty [(L^2 - \ell^2)(1 - \exp(-z)) + \ell^2] + 4\gamma'_A h\ell$$

où  $\gamma'_A$  est l'énergie de surface des faces représentant les bords de l'îlot. Rappelons que  $\Phi(z) = 2\gamma_A(z) - \beta_{AB}(z) = \Phi_\infty (1 - \exp(-z/\zeta))$  est le coefficient de mouillage dépendant de la taille du système (voir partie I, équation (2.18)) et que nous choisissons de prendre arbitrairement  $\xi = 1$ . Notons que dans l'expression de  $\Delta F_2$  nous avons négligé  $\exp(-(z + h/a))$  devant  $\exp(-z)$ <sup>12</sup>.

3) L'énergie de déformation élastique écrite comme la somme de l'énergie élastique homogène emmagasinée dans les  $z$  couches pseudomorphes (d'épaisseur  $a$  et d'extension  $L$ ) et de l'énergie élastique du cristal 3D de volume :

$$V = h\ell^2 \quad \Delta F_3 = E_0 [zaL^2 + h\ell^2 R(h, \ell, z)] \quad \text{avec} \quad E_0 = Ym^2 = \frac{E_A}{1 - \nu_A^2} m^2$$

où  $E_A$  et  $\nu_A$  sont respectivement le module de Young et le coefficient de Poisson du matériau A. Le facteur  $0 < R(h, \ell, z) < 1$  est un facteur de relaxation élastique décrivant la façon dont le cristal 3D se relaxe par ses bords<sup>13</sup> [34] (d'où la forme schématiquement relaxée sur la figure 2.7 après avoir relaxé les contraintes).

L'énergie totale  $\Delta F = \Delta F_1 + \Delta F_2 + \Delta F_3$  peut ainsi s'écrire sous la forme :

$$\Delta F = -\Delta\mu (V + L^2 za) + \Phi_\infty \left[ \left( L^2 - \left( \frac{V}{r} \right)^{2/3} \right) (1 - e^{-z}) + \left( \frac{V}{r} \right)^{2/3} \right] + 4\gamma'_A V^{2/3} r^{1/3} + E_0 (VR + zaL^2) \quad (2.10)$$

où on a introduit  $r = h/\ell$  le rapport d'aspect du cristal 3D et où on a posé  $R(h, \ell, z) = R$ . L'état d'équilibre est obtenu par minimisation de l'énergie.

<sup>12</sup>Notons qu'au sens strict nous devrions considérer également le travail des contraintes de surface tel que défini dans la première partie. Nous le négligeons ici par souci de simplification.

<sup>13</sup>Au sens strict, la relaxation du cristal 3D doit dépendre de la rigidité du substrat B et donc du rapport des constantes élastiques des deux matériaux. L'écriture utilisée suppose donc implicitement que les deux matériaux A et B ont les mêmes constantes élastiques.

Les résultats sont reportés sur le tableau 2.1 [35]. Nous pouvons alors discuter des conditions de croissance, proches de l'équilibre thermodynamique des trois modes de croissance.

TAB. 2.1 – Valeurs d'équilibre  $z^*, V^*, r^*$ .  $\theta = (\ell/L)^2$  définit le taux de couverture. La relation approchée est valable pour de faibles taux de couverture.

$\left. \frac{\partial \Delta F}{\partial z} \right _{V,r} = 0$	$z^* = \ln \left[ \frac{\Phi_\infty}{\left( \Delta\mu - E_0 \left( 1 + \frac{h}{a} \theta \frac{\partial R}{\partial z} \right) \right) a} (1 - \theta) \right] \approx \ln \left[ \frac{\Phi_\infty}{(\Delta\mu - E_0) a} \right]$
$\left. \frac{\partial \Delta F}{\partial V} \right _{z,r} = 0$	$V^*(r) = \left[ \frac{\frac{8}{3} \gamma'_A - \frac{2}{3} \frac{\Phi_\infty}{r} e^{-z}}{\Delta\mu - E_0 R} \right]^3 r$
$\left. \frac{\partial \Delta F}{\partial r} \right _{z,V} = 0$	$r^{*2/3} = -\frac{4\gamma'_A}{3E_0} V^{-1/3} \left[ 1 - \frac{r_0}{r} \exp(-z) \right] \left( \frac{dR}{dr} \right)^{-1}$ avec $r_0 = \frac{\phi_\infty}{2\gamma'_A}$

**1/ Croissance 2D.** La croissance 2D peut être simplement décrite pour  $\Phi_\infty < 0$  lorsque  $V = 0$  et  $\theta = 0$  dans les équations précédentes (pour avoir condensation 2D, voir paragraphe précédent). Nous obtenons ainsi d'après le tableau 2.1 l'expression du nombre de couches 2D à l'équilibre :

$$z^* = \ln \left[ \frac{|\Phi_\infty|}{(E_0 - \Delta\mu) a} \right] \tag{2.11}$$

$z^*$  devant être positif, on doit avoir  $E_0 - |\phi_\infty|/a < \Delta\mu < E_0$  ce qui est équivalent à la condition de croissance 2D à l'équilibre (2.7) en l'absence d'énergie élastique c'est-à-dire pour  $E_0 = 0$ . Ainsi la croissance 2D ne peut avoir lieu qu'à sous-saturation par rapport à l'énergie élastique emmagasinée par atome dans les couches contraintes. Dans la figure 2.8 nous reportons la densité d'énergie libre  $\Delta F/L^2$  donnée par (2.10) en fonction du nombre de couches  $z$  pour différentes valeurs du potentiel chimique. Pour un potentiel chimique donné, la fonction  $\Delta F/L^2$  ne possède un minimum à  $z = z^*$  que si  $\Delta\mu < E_0$ .

Dans ce cas, puisque  $(\Delta F/L^2)_{z^*} < 0$  (voir figure 2.8), les couches 2D se forment spontanément pourvu que  $\Phi_\infty < 0$ . En d'autres termes, chaque couche apparaît pour une sursaturation caractéristique  $\Delta\mu_z = E_0 - |\Phi_\infty/a| \exp(-z)$ . Le nombre limite de couches pour  $\Delta\mu = 0$  est donné par  $z_0 = \ln(|\Phi_\infty|/aE_0)$  et ne dépend que du rapport  $|\Phi_\infty|/aE_0 = |2\gamma_A - \beta|/[Ym_0^2]$ . Notons que des couches 2D peuvent également se former à  $\Delta\mu > E_0$ , cependant dans ces conditions il n'existe pas de minimum ( $\Delta F$  est alors une simple

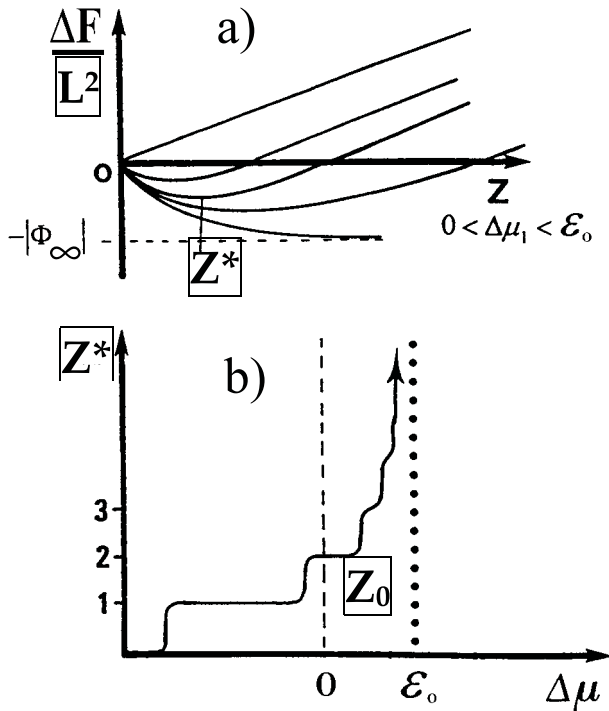


FIG. 2.8 – Densité d'énergie libre  $\Delta F/L^2$  (2.10) en fonction de  $z$  pour différentes valeurs du potentiel chimique. La fonction  $\Delta F/L^2$  ne possède des minima à  $z = z^*$  que si  $\Delta\mu < E_0$ .

fonction décroissante de  $z$ ). Soulignons que contrairement à ce que pourrait laisser penser la courbe de la figure 2.8, il n'est pas possible d'obtenir un nombre de couches important. En effet, chaque couche emmagasinant une certaine énergie élastique, l'énergie élastique totale emmagasinée diverge avec le nombre de couches. Il doit donc exister une épaisseur critique au-delà de laquelle il est énergétiquement plus favorable de créer des défauts d'interface (du type dislocations par exemple) et donc au-delà de laquelle le modèle ne s'applique plus tel quel (voir paragraphe 2.2.2.3).

**2/ Croissance 3D :** la croissance 3D peut simplement être décrite à partir des équations générales pour  $\Phi_\infty > 0$  (pour avoir condensation 3D) avec  $V \neq 0$  et  $\theta \neq 0$ . Dans ce cas, on peut simplement noter que pour que  $V > 0$  on doit avoir  $\Delta\mu > E_0 R$  signifiant que la croissance tridimensionnelle ne peut avoir lieu qu'à sursaturation par rapport au cristal relaxé. Il est par ailleurs important de noter que la troisième équation du tableau 2.1 signifie que le rapport d'aspect du cristal n'est plus constant contrairement à ce que prédit le théorème de Wulff. Plus précisément le rapport d'aspect dépend

du facteur de relaxation (ici inconnu<sup>14</sup>). De façon plus générale on pourrait montrer par le calcul de ce facteur (qui dépend en fait de la forme du cristal et des constantes élastiques relatives du dépôt et de son substrat) que les îlots 3D ont tendance à s'épaissir par rapport à leur forme d'équilibre sans élasticité pour minimiser leur énergie élastique due aux contraintes d'épitaxie [35].

**3/ Croissance SK :** les conditions de croissance à l'équilibre doivent permettre la croissance 2D puis la croissance 3D et s'expriment donc sous la forme  $E_0 R < \Delta\mu < E_0$ . Ainsi à chaque couche 2D correspond une valeur de  $\Delta\mu$  donnée par  $\Delta\mu(z^*) = E_0 - e^{-z^*} |\Phi_\infty/a| (1 - \theta)$  mais les îlots 3D apparaissent dès que  $\Delta\mu > E_0 R$ . Le plus petit volume d'un tel îlot peut être obtenu en injectant  $\Delta\mu = E_0$  dans l'expression de  $V^*$  du tableau 2.1. Pour  $\Phi_\infty e^{-z} \rightarrow 0$  on obtient  $V_{\min}^*(r) = [(8\gamma'_A/3)/E_0 (1 - R)]^3 r$  qui devient infini en l'absence de toute relaxation élastique illustrant bien le fait que dans ce cas particulier la relaxation élastique est à l'origine de la croissance SK. Cependant l'énergie d'activation  $\Delta F^*$  pour la nucléation des édifices 3D obtenue en injectant  $z^*$ ,  $r^*$  et  $V^*$  dans l'expression de l'énergie  $\Delta F$  est en fait très importante. D'autres mécanismes doivent donc exister et font encore l'objet de recherches intenses. Ils sont cependant tous basés sur l'instabilité d'une couche contrainte vis-à-vis d'une perturbation de grande longueur d'onde (voir exercice VIII).

### 2.2.2.3 Estimation de l'épaisseur critique

Dans le cas de la croissance 2D, nous avons vu que pour  $\Delta\mu \rightarrow E_0$  le nombre de couches 2D devenait infini impliquant le stockage d'une énergie élastique infinie! En fait dès que l'énergie élastique emmagasinée dépasse l'énergie de création d'un défaut, il est énergétiquement plus favorable au système de créer le défaut. Ces défauts sont généralement des dislocations d'interface (qui sont des dislocations coin).

Différents modèles ont été proposés pour prédire l'épaisseur critique d'un dépôt d'un matériau A contraint par le support B (pour des revues voir [36–38]) au-delà de laquelle apparaissent des dislocations d'interface. Dans le cas d'un désaccord paramétrique (ou *misfit*) faible ( $<$  quelques %), le modèle proposé par Matthews [39] rend assez bien compte des résultats expérimentaux (par exemple dans le cas des semi-conducteurs). Il est basé sur une comparaison entre l'énergie du film A totalement contraint et l'énergie du film relaxé par un réseau de dislocations interfaciales tel que celui décrit au chapitre précédent. Tant que l'énergie du système contraint (proportionnelle à son épaisseur) est inférieure à l'énergie du système comprenant un réseau de dislocations, le film reste pseudomorphe à son substrat. Au-delà d'une certaine épaisseur critique, l'énergie du système avec dislocations est plus faible que celle du système contraint. L'épaisseur critique est celle pour laquelle l'énergie

<sup>14</sup>Bien évidemment, en l'absence de toute relaxation élastique ou même en l'absence de toute déformation élastique, on retrouve le théorème de Wulff indiquant que le rapport d'aspect du cristal est indépendant de sa taille.

élastique du film totalement contraint est égale à l'énergie du film relaxé. La théorie de l'élasticité permet d'estimer l'expression de l'énergie d'un réseau de dislocations d'interface (à condition qu'elles ne soient pas trop proches les unes des autres, ce qui est vrai pour des désaccords paramétriques faibles) à l'interface A/B [17–19] :

$$E_{\text{disloc}} = \frac{1}{2}Gc \left( \ln \frac{R}{c} + 1 \right) \quad \text{avec} \quad G = \frac{G_A G_B}{2\pi (G_A + G_B) (1 - \nu)} \quad (2.12)$$

où  $c$  est le vecteur de Burger d'une dislocation,  $R$  le rayon de cœur de la dislocation, et  $G$  le module de cisaillement (on rappelle que pour une structure cubique  $G = E/(1 + \nu)$ ,  $E$  module de Young et  $\nu$  coefficient de Poisson). D'autre part, l'énergie élastique emmagasinée pour un dépôt contraint d'épaisseur  $h$  s'obtient simplement en considérant qu'il n'y a pas de contrainte dans la direction de croissance et que la contrainte dans le plan est uniforme (voir (2.8)). Ainsi, en raison des relations entre le tenseur des déformations et des contraintes (2.8), la densité d'énergie élastique emmagasinée par unité de surface (voir appendice A) s'écrit :

$$E_{\text{elast}} = \frac{1}{2}h \sum_{i,j} \sigma_{ij} \varepsilon_{ij} = \frac{E}{1 - \nu} \varepsilon_{//}^2 h \quad (2.13)$$

Lorsque le dépôt est totalement contraint, la déformation dans le plan  $\varepsilon_{//}$  est égale au désaccord paramétrique  $m = (b - a)/a$ . En présence de dislocations, le désaccord paramétrique est réparti entre les dislocations et le dépôt contraint entre les dislocations. On peut donc écrire  $m = \delta + \varepsilon$ . Par définition du vecteur de Burger, la déformation résultante autour d'une dislocation est égale au vecteur en question  $c$ . Ainsi, si  $p$  est la distance entre les dislocations, et  $\delta$  la déformation prise en compte par les dislocations, alors  $p\delta$  est le déplacement total d'où  $p\delta = c$ . À deux dimensions, l'énergie totale du film avec le réseau de dislocations (selon  $x$  et  $y$ ) s'écrit :

$$E_{\text{tot}} = \frac{E}{1 - \nu} \varepsilon^2 h + 2 \cdot \frac{1}{p} \cdot \frac{1}{2} G \left( \ln \frac{R}{c} + 1 \right) \quad (2.14)$$

Cette énergie doit être minimale d'où la valeur de la déformation résiduelle :

$$\varepsilon^* = \frac{G(1 - \nu)}{2Eh} \left( \ln \frac{R}{c} + 1 \right) \quad (2.15)$$

$\varepsilon^*$  est nécessairement inférieur à  $m$  puisqu'une partie des déformations est accommodée par les dislocations. Ainsi, tant que l'épaisseur du film est inférieure à l'épaisseur critique  $\varepsilon = m$ . Au-delà de l'épaisseur critique la déformation diminue avec l'épaisseur. Ainsi, l'épaisseur critique  $h_c$  correspondant à l'apparition des dislocations est obtenue pour  $\varepsilon^* = m$  d'où :

$$h_c = \frac{G(1 - \nu)}{2Em} \left( \ln \frac{R}{c} + 1 \right) \quad (2.16)$$

Tout le problème réside dans l'estimation de  $R$ .  $R$  est défini comme la distance pour laquelle le champ de contrainte s'annule autour de la dislocation. Pour un réseau de dislocations, en raison de la symétrie du problème,  $R = P/2$  où  $P$  est la distance entre dislocations. Ainsi, si l'épaisseur de la couche est inférieure à cette distance, le champ de contrainte doit s'annuler à la surface et on obtient  $R = h$ .  $h_c$  obéit alors à l'équation :

$$h_c = \frac{G(1-\nu)}{2Em} \left( \ln \frac{h_c}{c} + 1 \right) \quad (2.17)$$

Cette équation ne peut être résolue que numériquement. Sur la figure 2.9 est représentée (courbe continue) la variation  $\varepsilon = f(h)$  donnée par (2.17) avec  $R = h$ . Tant que  $h < h_c$ , la déformation est égale au désaccord paramétrique  $m$ . Dès que  $h > h_c$ , le système gagne de l'énergie par l'introduction de dislocations interfaciales et la déformation élastique résiduelle diminue avec  $h$ . Ainsi la déformation élastique évolue-t-elle avec l'épaisseur en suivant la courbe matérialisée par des points noirs, c'est-à-dire tout d'abord à déformation constante, puis en suivant la courbe continue qui est quasiment une hyperbole (ceci est vrai si les dislocations peuvent entrer réversiblement dans l'interface, ce qui peut se réaliser de différentes manières mais surtout à haute température).

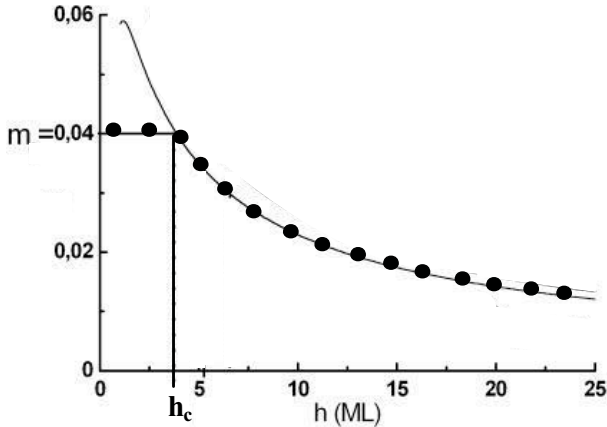


FIG. 2.9 – Critère de Matthews donnant l'épaisseur critique  $h_c$  au-delà de laquelle des dislocations entrent et donc la déformation résiduelle diminue. La courbe continue correspond à l'équation (2.17) avec  $R = h$ , les points noirs au chemin suivi. Ici pour  $m = 4 \%$  l'épaisseur critique est d'environ trois monocouches.

Les valeurs des épaisseurs critiques ainsi trouvées sont en bon accord avec l'expérience dans le cas des semi-conducteurs<sup>15</sup>. Pour de forts désaccords,

<sup>15</sup>Il ne faut cependant pas oublier que le critère calculé est un critère purement énergétique ; la cinétique joue également de telle façon qu'en dehors de conditions d'équilibre l'épaisseur critique peut différer de celle calculée ici.

l'épaisseur critique calculée est nulle ce qui signifie que des défauts sont présents dès la première couche de croissance<sup>16</sup>. D'autres modèles ont été proposés pour rendre compte des épaisseurs critiques observées dans les semi-conducteurs [40, 41] mais tous donnent des épaisseurs critiques nulles dans le cas d'hétéroépitaxie à fort désaccord paramétrique.

Il faut alors utiliser des approches moins simplificatrices, afin de pouvoir décrire les cas de forts désaccords paramétriques. Jesser et Van der Merwe [42] ont examiné dans le détail les différents modèles de prédiction des épaisseurs critiques. Ils aboutissent à la conclusion que la méthode proposée par Matthews (à savoir qu'une partie des déformations est supportée par les dislocations, la partie restante apparaissant sous forme de contrainte élastique entre les dislocations) peut être élargie et utilisée quelle que soit la modélisation de base. Si on applique ce critère au modèle originel de Frank et Van der Merwe [43] (voir partie 5), on peut déterminer une épaisseur critique plus réaliste que la précédente dans le cas de forts désaccords paramétriques. Pour cela, il est une fois de plus nécessaire de comparer l'énergie élastique emmagasinée dans un film d'épaisseur  $h$  totalement contraint, à l'énergie minimale d'un réseau de dislocations. Il est donc nécessaire de calculer l'énergie du film avec dislocations puis de minimiser cette énergie par rapport à la déformation prise en charge par les dislocations, en l'occurrence  $\delta$  donc  $1/P$ . Dans le modèle à une dimension (voir partie 5), l'énergie potentielle par dislocations peut se calculer comme ( $f$  est ici le désaccord paramétrique au sens de Frank et Van der Merwe) :

$$\begin{aligned}
 E_{\text{disloc}} &= Wl_0^2 \sum_{n=0}^{P-1} (\xi_{n+1} - \xi_n - 1/P_0) + \frac{W}{2} \sum_{n=0}^{P-1} (1 - \cos 2\pi\xi_n) \\
 &= Wl_0^2 \int_0^P (d\xi/dn - 1/P_0) dn + W \int_0^P \sin^2 \pi\xi . dn \\
 &= Wl_0^2 \left\{ \frac{4E(q)}{\pi ql_0} - 2(1 - q^2) \frac{F(q, \pi/2)}{\pi ql_0} - 2f + Pf^2 \right\} \quad (2.18)
 \end{aligned}$$

avec  $E(q) = \int_0^{\pi/2} (1 - q^2 \sin^2 \psi)^{\frac{1}{2}} d\psi$  l'intégrale elliptique complète du second ordre. En multipliant cette expression par la densité de dislocation  $\delta = 1/P$  et en dérivant par rapport à  $\delta$  (fastidieux mais faisable!), on aboutit à l'expression :

$$\frac{\partial (E_{\text{disloc}}/P)}{\partial \delta} = 2Wl_0 \left[ \frac{2E(q)}{\pi q} - \frac{l_0}{P_0} \right] \quad \text{qui s'annule pour} \quad \frac{l_0}{P_0} = \frac{2E(q)}{\pi q} \quad (2.19)$$

On obtient alors la densité d'énergie de dislocations. Lorsque l'énergie élastique atteint l'énergie minimale de création de dislocations (pour  $q = 1$ ), il y

<sup>16</sup>Dans les métaux, on observe souvent des épaisseurs critiques certes faibles, mais non nulles pour de forts désaccords paramétriques.

a relaxation. On peut donc estimer l'énergie minimale [43] :

$$\left(\frac{E_{\text{disloc}}}{\delta}\right)_{\min} = \left\{ W \left[ \frac{4E(q)^2}{\pi^2 q^2} + 1 - \frac{1}{q^2} \right] \right\}_{q=1} = \frac{4W}{\pi^2} = E_{\text{elast}} = \frac{1}{2} K a^2 f^2 n_c \quad (2.20)$$

où  $n_c$  est le nombre critique de plans atomiques avant relaxation. Ce résultat est valable à une dimension. À deux dimensions et pour un réseau de symétrie d'ordre 4, il suffit simplement de multiplier la densité d'énergie de dislocation par deux et de reprendre l'expression de l'énergie élastique donnée par (2.20). On aboutit alors à l'expression de l'épaisseur critique suivante :

$$h_c = n_c b = \frac{8Wb}{\pi^2 K a^2 f^2} = \frac{8W(1-\nu)}{\pi^2 a^2 f^2 E} \quad (2.21)$$

$W$  est de l'ordre de grandeur de la barrière énergétique de diffusion d'un atome d'un site volumique à un autre, qu'on peut estimer entre 0,1 et 0,5 eV dans le cas des métaux, et  $E$  est de l'ordre de 200 GPa. On obtient ainsi pour  $a = 0,2$  nm et pour un désaccord paramétrique de 5 % (classique), des épaisseurs critiques de l'ordre de 0,5 à 5 nm. Cet ordre de grandeur est tout à fait raisonnable. On s'attend donc, dans le cas de la croissance hétéroépitaxiale de métaux à fort désaccord paramétrique, à des épaisseurs critiques non nulles mais relativement faibles. Ajoutons enfin que cette expression conduit à des épaisseurs critiques nulles (c'est-à-dire qu'il n'y a pas de régime de pseudomorphie) pour des désaccords paramétriques supérieurs à 15 % pour  $W = 0,5$  eV, ce qui est vérifié expérimentalement dans les cas des métaux jusqu'à présent. Notons également que dans la mesure où les deux théories précédentes sont des théories d'équilibre, des effets cinétiques peuvent intervenir et augmenter la valeur de l'épaisseur critique mesurée par rapport à celle calculée. En d'autres termes, l'expression de l'épaisseur critique calculée est essentiellement valable pour des dépôts à température suffisamment importante pour que l'équilibre puisse être atteint.

## 2.3 Transition 2D/3D cinétique

### 2.3.1 Modèle de croissance

Dans un premier temps, nous nous proposons d'examiner l'approche de Cohen et coll. [44]. Ces auteurs proposent une modélisation cinétique de la croissance mettant en évidence dans certaines conditions, le passage, cinétique, d'un mode 2D à un mode 3D. À cette fin, considérons le taux de recouvrement  $\theta_n$  de la couche indexée  $n$ . Écrivons le bilan des flux alimentant  $\theta_n$ . Soit  $\tau$  le temps pour compléter un plan atomique. La partie du flux incident arrivant sur la surface de la couche  $n - 1$  qui alimentera la couche  $n$  s'écrit :  $k(\theta_{n-1} - \theta_n)/\tau$ . Ensuite, supposons que tous les atomes constituant la couche  $n + 1$  non recouverte par la couche  $n + 2$  peuvent descendre et compléter la



couche  $n$  par diffusion de surface. On aura donc un flux correspondant égal à  $k(\theta_{n+1} - \theta_{n+2})(\theta_{n-1} - \theta_n)$ , où  $k$  est une constante de diffusion de surface. Enfin, il faut faire le bilan des atomes de la couche  $n$  non recouverte par la couche  $n + 1$  qui peuvent diffuser vers la couche  $n - 1$  et on obtient le flux  $-k(\theta_n - \theta_{n+1})(\theta_{n-2} - \theta_{n-1})$ . L'équation cinétique régissant le recouvrement  $\theta_n$  s'écrit alors :

$$\frac{d\theta_n}{dt} = \frac{(\theta_{n-1} - \theta_n)}{\tau} + k(\theta_{n+1} - \theta_{n+2})(\theta_{n-1} - \theta_n) - k(\theta_n - \theta_{n+1})(\theta_{n-2} - \theta_{n-1}) \quad (2.22)$$

Dans le cas d'une croissance couche par couche parfaite, il faut que la diffusion de surface soit infinie, donc que  $k$  soit infini. Dans ces conditions, la résolution de l'équation précédente donne :

$$\theta_n(t) = \begin{cases} 0 & \text{si } t \leq (n-1)\tau \\ \frac{t}{\tau} - (n-1) & \text{si } (n-1)\tau \leq t \leq n\tau \\ 1 & \text{si } n\tau \leq t \end{cases} \quad (2.23)$$

En revanche, un processus sans diffusion de surface conduira à l'équation :

$$\frac{d\theta_n}{dt} = \frac{(\theta_{n-1} - \theta_n)}{\tau}$$

et donc à la solution :

$$\theta_n(t) = 1 - \left( \exp -\frac{t}{\tau} \right) \left( \sum_{j=0}^{n-1} \frac{1}{j!} \left( \frac{t}{\tau} \right)^j \right) \quad (2.24)$$

Dans un cas intermédiaire, il faut résoudre l'équation initiale numériquement et ainsi obtenir des courbes donnant la relation entre le recouvrement et le nombre de couches déposées (figure 2.10). Notons que si on est capable de mesurer le recouvrement de ces couches atomiques, ce qui est possible avec un STM, on peut ainsi, en ayant confiance au modèle, obtenir des renseignements sur la diffusion de surface.

L'originalité de ce modèle repose sur la possibilité de décrire cinétiquement l'apparition des trois modes de croissance ayant une certaine ressemblance topologique avec les trois modes de croissance connus, à savoir les modes Frank-Van der Merwe (2D), Stranski-Krastanov<sup>17</sup> (2D-3D), et Volmer-Weber (3D). Les hypothèses physiques de base sont très restrictives, car tout repose uniquement sur la diffusion de surface. Ainsi, le rôle des énergies de surface n'apparaît pas, alors qu'elles conditionnent en grande partie le mode de croissance. Ce modèle montre ainsi qu'en se plaçant à une température de substrat

<sup>17</sup>Soulignons par exemple que dans la croissance Stranski-Krastanov, le nombre de sous-couches 2D est constant, ce qui n'est pas le cas ici.

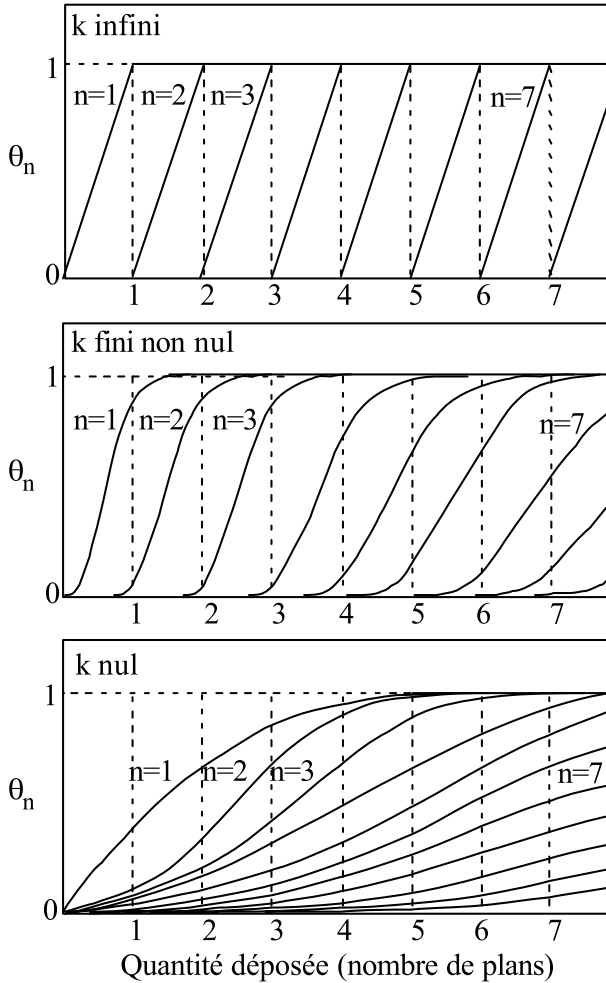


FIG. 2.10 – Recouvrement (voir (2.23) et (2.24)) en fonction de la quantité déposée (et donc du temps pour un dépôt à vitesse constante) pour différentes valeurs de  $k$ . En haut, vraie croissance 2D, en bas vraie croissance 3D, au milieu la couche  $n$  commence simplement à se remplir avant que la couche  $n - 1$  soit complète.

où la diffusion de surface est très grande, la croissance est en 2D, ce qui n'est évidemment pas le cas en général. Néanmoins, cette approche cinétique est très intéressante puisqu'elle permet de calculer les variations d'intensité RHEED en cours de croissance.

### 2.3.2 Détermination des modes de croissance : les oscillations de RHEED

Lorsqu'on examine pendant la croissance la variation de l'intensité de la raie 00 d'un diagramme de diffraction, on observe dans le cas d'une croissance couche par couche des oscillations d'intensité [45] dont la période correspond exactement au temps nécessaire pour élaborer une couche (de un ou deux plans atomiques selon les cas). Ce phénomène est tout à fait général puisqu'il a été observé en homoépitaxie comme en hétéroépitaxie, que les dépôts soient constitués de corps purs de même type (métaux sur métaux, oxydes sur oxydes, semi-conducteurs sur semi-conducteurs) de types différents (oxydes sur métaux, oxydes sur semi-conducteurs) ou d'alliages. La figure 2.11 montre ainsi qu'il est possible d'obtenir des oscillations de RHEED pour une grande variété de matériaux déposés sur une couche monocristalline de fer orientée selon (001). Cette technique extrêmement précise de contrôle de la croissance a permis des avancées spectaculaires dans la synthèse des matériaux, notamment pour la réalisation de puits quantiques à base de GaAs/GaAlAs ou GaInAs, ou de superréseaux métalliques ayant des périodes de quelques plans atomiques. Pour expliquer ce phénomène, nous allons tout d'abord nous placer dans le cas idéal d'une surface parfaitement plane au niveau atomique, puis nous examinerons le rôle des marches dans ce procédé. Ensuite, nous irons plus loin en considérant l'influence d'un changement du mode de croissance de 2D à 3D, et enfin nous parlerons de la modélisation des oscillations de RHEED.

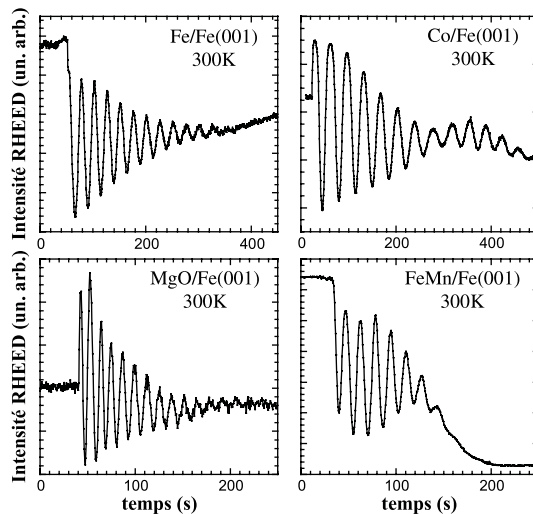


FIG. 2.11 – Exemples d'oscillations de RHEED obtenues lors de la croissance de différents matériaux sur une couche monocristalline de fer montrant le caractère général de ce phénomène.

### 2.3.2.1 Cas d'une croissance 2D sur une surface plane

La première explication des oscillations de RHEED a été donnée par le groupe de recherche qui avait découvert ce phénomène peu de temps auparavant [45]. On sait maintenant que ce modèle est un peu simpliste mais le principe de base essentiel  $y$  est introduit. Dans le cas d'une croissance 2D parfaite, un plan atomique ne peut croître sur le plan juste en dessous de lui tant que ce dernier n'est pas totalement complété. Considérons à l'instant  $t = 0$  une surface parfaitement plane d'un matériau A, et déposons sur cette surface ce matériau, en considérant que la croissance est 2D. Les atomes vont alors se grouper en îlots 2D et la surface sera donc constituée de deux plans séparés d'une hauteur  $h$ , la hauteur de ces îlots. Les électrons incidents réfléchis sur la surface à la hauteur  $z$  seront donc déphasés par rapport aux électrons réfléchis par la surface à la hauteur  $z + h$ . Étant donné que la longueur d'onde des électrons ( $\approx 0,01$  nm) est du même ordre de grandeur que  $h$  ( $\approx 0,2$  nm), un phénomène d'interférence va s'instaurer. Ainsi, lorsque la surface est complètement plane, ce qui correspond à un plan totalement rempli, les interférences sont constructives et l'intensité est maximale. Par contre, lorsque la surface est constituée d'un demi-plan de A, les interférences peuvent être destructives, l'intensité est minimale. On obtient ainsi des oscillations d'intensité avec pour période le temps nécessaire pour déposer un plan atomique, illustré sur la figure 2.12.

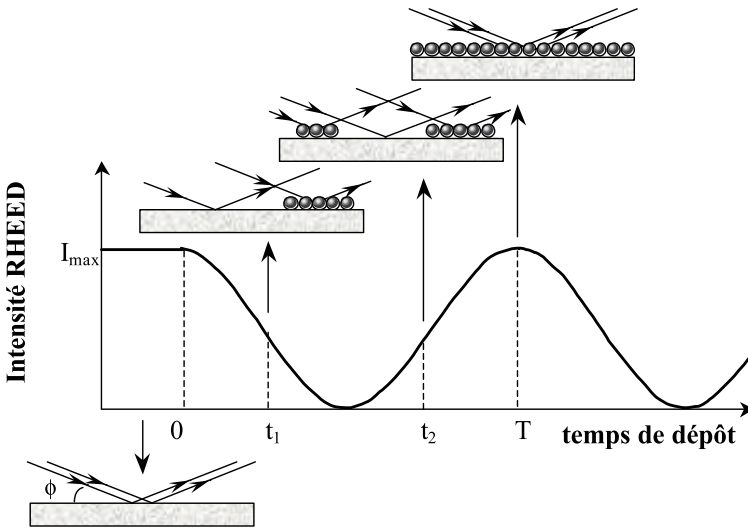


FIG. 2.12 – Modèle optique expliquant le phénomène d'interférence à l'origine des oscillations d'intensité RHEED. Pour un certain angle d'incidence, les interférences entre les ondes diffusées par le support et par la couche qui croît peuvent être totalement destructives.

Bien sûr, la dynamique des oscillations va dépendre de la différence de chemin entre les deux faisceaux d'électrons : les interférences sont évidemment toujours constructives quel que soit l'état de la surface si les conditions expérimentales satisfont à la loi de Bragg. Il est plus avantageux de se placer dans la condition dite d'anti-Bragg pour observer le maximum de dynamique. Ces conditions s'écrivent, si  $\phi$  est l'angle d'incidence des électrons par rapport à la surface et si  $h$  est la hauteur d'un plan atomique :

$$\text{Bragg : } 2h \sin \phi = n\lambda \quad \text{anti-Bragg : } 2h \sin \phi = \left(n + \frac{1}{2}\right) \lambda \quad (2.25)$$

On comprend donc ici que le choix de l'angle d'incidence joue un rôle important pour l'observation des oscillations de RHEED. Dans les faits, il est donc recommandé de travailler en condition d'anti-Bragg. Néanmoins, une simple application numérique (en prenant  $h \approx 0,2$  nm et  $V = 30$  kV) donne une première condition d'anti-Bragg ( $n = 0$ ) à  $\phi = 0,5^\circ$ , la première condition de Bragg ( $n = 1$ ) étant satisfaite pour  $\phi = 1^\circ$ . On imagine donc qu'un réglage très fin de la géométrie du système est nécessaire. En fait, ce n'est pas si crucial car le modèle précédent ne tient pas compte des phénomènes de diffusion non spéculaire (aussi appelée diffusion diffuse). En outre, nous savons dans le cas des électrons que ce mécanisme n'est pas négligeable, d'autant plus que nous travaillons en incidence rasante. Ainsi, une explication plus correcte des mécanismes conduisant aux oscillations de RHEED doit prendre en compte la diffusion des électrons en surface. La diffusion est ainsi maximale lorsque la densité de bord d'îlots en surface est maximale et minimale lorsque cette densité est minimale. On retrouve alors bien un processus périodique avec une période correspondant au temps de complétion d'un plan atomique.

### 2.3.2.2 Influence des défauts de surface

Bien évidemment, la surface n'est jamais parfaitement plane et il existe donc nécessairement une rugosité intrinsèque dépendant de l'échelle d'observation. En particulier, pour des échelles grandes (quelques microns à quelques millimètres), la surface n'est pas régulière et il peut même y avoir des défauts très importants induits par exemple par le polissage. Or, comme l'angle d'incidence est très petit, le faisceau balaie toute la surface de l'échantillon. Dans ces conditions se pose le problème de l'origine réelle des oscillations RHEED. La réponse est simple : la longueur de cohérence des électrons étant petite ( $\approx 5$  nm projetés sur la surface avec un angle de  $1^\circ$  donne environ 300 nm), il est simplement nécessaire, pour observer des oscillations de RHEED, que la surface soit plane (à l'échelle atomique) sur des échelles de l'ordre de quelques centaines de nanomètres. Il n'est donc pas nécessaire d'avoir une rugosité nulle quelle que soit l'échelle d'observation. Néanmoins, la rugosité doit remplir certains critères.

Pour des échelles très petites ( $< 1 \mu\text{m}$ ), les surfaces les plus parfaites obtenues actuellement sont constituées de terrasses. En effet, comme nous l'avons

vu dans la première partie, il existe toujours un écart entre la normale à la surface et la direction cristallographique de coupe. Cet écart  $\alpha$  donne lieu à la présence de terrasses délimitées par des marches de hauteur  $h$ , donc de longueur  $h/\alpha$ . En général, la taille des terrasses est supérieure à 10 nm. L'explication précédente reste donc valable si les îlots nucléent sur les terrasses.

À plus grande échelle, la rugosité intrinsèque ne jouera pas un grand rôle : en effet, considérons deux portions de surface de 50 nm de diamètre, espacées de quelques microns. Les ondes électroniques diffractées par ces deux surfaces ne sont alors pas cohérentes spatialement. Ainsi, les phénomènes observés sur les deux surfaces s'additionneront alors en intensité et non en amplitude. Pour les ondes émises par ces deux surfaces, le déphasage éventuel provoqué par la rugosité n'aura donc aucun effet. Une rugosité trop importante à grande distance a seulement pour effet de diminuer l'intensité globale recueillie en spéculaire. Enfin, n'oublions pas que la « périodicité » spatiale de cette rugosité ne doit pas être trop grande pour éviter le phénomène de diffraction à trois dimensions.

Ces deux critères, rugosité de l'ordre d'une hauteur atomique sur une distance supérieure à la longueur de cohérence, et périodicité spatiale de la rugosité à grande distance suffisamment grande pour éviter la diffraction 3D, sont suffisants pour observer des oscillations de RHEED lorsque le mode de croissance est en 2D. Il est néanmoins difficile de donner des limites chiffrées, car tout dépend de la forme générale de la rugosité.

### 2.3.2.3 Contrôle par RHEED du passage cinétique d'une croissance plane vers une croissance rugueuse

Pour calculer l'intensité de la raie 00, nous allons utiliser la théorie cinématique de la diffraction<sup>18</sup>. Le facteur de structure va alors s'écrire sous la forme :

$$F(q) = \sum_{\text{atomes}(j)} f_j \exp(i\vec{q}\vec{r}_j) \quad (2.26)$$

où la sommation a lieu sur tous les atomes  $j$  de la maille (voir partie 4, chapitre 2). Si on suppose que la pénétration des électrons est nulle alors on peut exprimer  $F(q)$  en fonction des positions  $r_p$  (dans le plan de la surface) et  $r_z$  (selon la direction de croissance) sous la forme :

$$F(\vec{q}_p, q_z) = \sum_{\text{atomes}(j)} f_j \exp(i\vec{q}_p\vec{r}_p(j)) \exp(iq_z r_z(j))$$

Le facteur de structure le long d'une raie (00) s'écrit donc (en notant que  $r_z = nh$  où  $h$  est l'épaisseur d'une couche et  $n$  le numéro de la couche la plus

---

<sup>18</sup>Cette hypothèse se justifie dans le cas où le faisceau d'électrons serait suffisamment rasant pour n'être sensible qu'au dernier plan atomique de surface.

extérieure) :

$$F_n(\vec{q}_p = 0, q_z) = \sum_{\text{atomes } (j)} f_j \exp(iq_z n h) = N f (\theta_{n-1} - \theta_n) \exp(iq_z n h)$$

où  $f$  décrit le facteur de diffusion des atomes supposés (pour simplification) équivalents. On en déduit le facteur de structure global de la surface pour la raie 00 :

$$F(\vec{q}_p = 0, q_z) = N f \sum_{\text{atomes } (j)} (\theta_{n-1} - \theta_n) \exp(iq_z n h)$$

Si on connaît la morphologie de la surface en fonction du temps, c'est-à-dire  $\theta_n(t)$  quel que soit  $n$ , on peut alors calculer l'intensité diffractée  $|F(q_z)|^2$ . Quelques résultats sont donnés sur la figure 2.13 où sont reportées les variations d'intensité  $I = |F(q_z)|^2$  de la raie 00 en utilisant les valeurs de  $\theta_n$  données dans le paragraphe 2.3.1.

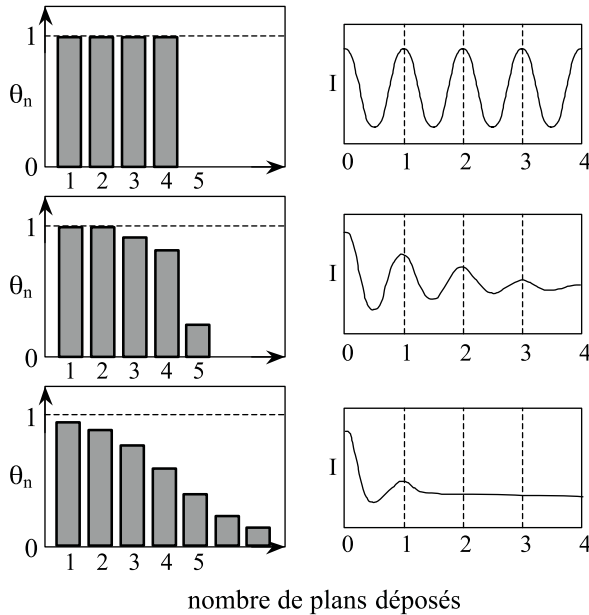


FIG. 2.13 – Simulation des oscillations RHEED après avoir déposé exactement quatre plans atomiques. En haut, les quatre plans poussent couches par couche. Au milieu, les deux premiers plans poussent couche par couche, mais les deux autres plans déposés se répartissent sur trois plans. L'intensité des oscillations RHEED s'atténue alors. En bas, la croissance est 3D, et les oscillations RHEED n'apparaissent plus (d'après [44]).

Cette approche par un modèle très simple montre deux choses. D'une part, elle démontre l'extrême sensibilité des oscillations RHEED à la rugosité

de surface. D'autre part, elle permet de décrire l'évolution de la rugosité lors d'un dépôt à partir d'une face plane vers une rugosité cinétique. Une telle description montre qu'une atténuation de l'intensité des oscillations de RHEED, très souvent observée expérimentalement, peut être expliquée par un changement progressif du mode de croissance. Pour illustrer ces propos, nous montrons sur la figure 2.14 le cas de la croissance de Ni sur Fe(001) à température ambiante. Il apparaît clairement en microscopie tunnel que la croissance du troisième plan atomique commence avant que le second plan soit fini. Pour autant on ne peut pas dire que la rugosité soit importante, mais on observe tout de même une forte atténuation des oscillations de RHEED dans ce cas.

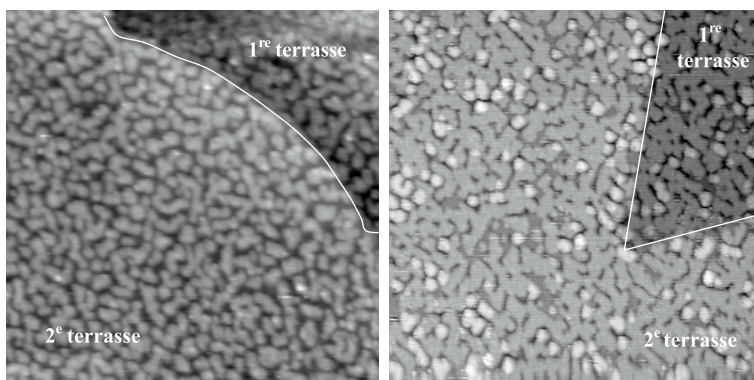


FIG. 2.14 – Images STM  $80 \times 80 \text{ nm}^2$  obtenues lors de la croissance de Ni sur Fe(001) à température ambiante, pour 0,5 mc déposée à gauche, et pour 1,8 mc déposée à droite. À gauche, le plan croît en 2D (deux niveaux de gris par terrasse correspondant au fer en dessous et aux îlots 2D de Ni au dessus). À droite, trois niveaux sont présents montrant le passage à une croissance en 3D (images LPM).

Insistons encore une fois sur le fait que cette description est purement cinétique. Elle ne donne en particulier absolument pas les raisons pour lesquelles la croissance passe de 2D à 3D. Dans l'exemple de la figure 2.14, il est vraisemblable que la contrainte en soit un moteur comme nous l'avons vu dans le paragraphe 2.2.2 de cette partie.

Une telle « rugosité » peut aussi avoir une origine totalement différente. Elle peut être due à des fluctuations de flux arrivant à la surface, ou de température (voir [4] par exemple). Si le coefficient de mouillage est négatif, un arrêt de la croissance suivi d'un recuit fera évoluer le système (si la diffusion de surface est suffisante) vers une face plane avec donc « guérison » de cette rugosité cinétique (voir exercice VII, partie I). Ce type de rugosité cinétique n'a donc aucune espèce de rapport avec une croissance de type Stranski-Krastanov où même après recuit subsistent quelques sous-couches 2D sous les îlots 3D.



## Bibliographie

- [1] J. Greenberg, *Thermodynamic basis of crystal growth: phase PTX, equilibrium and on stoichiometry*, Springer, 2002
- [2] I. Markov, *Crystal growth for beginners: fundamentals of nucleation, crystal growth and epitaxy*, World Scientific Singapour, 1995
- [3] B. Mutaftschiev, *The atomistic nature of crystal growth*, Springer, Berlin, 2001
- [4] J. Villain, A. Pimpinelli, *Physique de la croissance cristalline*, Eyrolles, Paris, 1995
- [5] Y. Saito, *Statistical Physics of Crystal Growth*, World Scientific, Singapour, 1996
- [6] P. Papon, J. Leblond, P. Meijer, *Physique des transitions de phase: concepts et applications*, Dunod, Paris, 1999
- [7] H. Wilson, *Phil. Mag.* **50**, 609 (1900)
- [8] I. Frenkel, *Z. Phys. (USSR)* **1**, 498 (1932)
- [9] W. Burton, N. Cabrera, F. Frank, *Phil. Trans. R. Soc.* **243**, 299 (1951)
- [10] A. Einstein, *Investigation on the theory of the Brownian movment*, Dover Pub. Inc., 1956
- [11] R. Schwoebel, *J. Appl. Phys.* **40**, 614 (1969)
- [12] G. Ehrlich, *Surf. Sci.* **63**, 422 (1977)
- [13] A. Dupré, *Théorie mécanique de la chaleur*, Gauthier-Villard (1869), p. 369
- [14] M. Volmer, *Kinetik der Phasenbildung*, Th. Steinkopf, Leipzig, 1939
- [15] A. Chernov, B. Lyubov, *Growth of Crystals (USSR)* **5**, 11 (1963)
- [16] A. Chernov, *Modern Crystallography III*, Springer Series in Solid State Sciences, vol. 36, Springer, 1984
- [17] L. Kubin, *Quasi crystals current topics*, edited by E. Belin-Ferre *et al.*, World Scientific, Singapour, 2000, p. 342
- [18] J. Friedel, *Dislocations*, Pergamon Press, Oxford, 1964
- [19] J. Hirth, J. Lothe, *Theory of dislocations*, Krieger Pub. Company Malabar, Florida, 1982
- [20] J.P. Astier, D. Bokern, L. Lapena, S. Veessler, *J. Cryst Growth* **226**, 294 (2001)
- [21] S. Stoyanov, D. Kashiev, in *Current topics in material Science*, vol. 7, edited by E. Kaldis, North Holland, 1981, p. 69
- [22] J. Villain, A. Pimpinelli, L. Tang, D. Wolf, *J. Phys. I* **2**, 2107 (1992)
- [23] L. Royer, *Bull. Soc. Fr. Mineralog. Cristallog.* **51**, 7 (1928)
- [24] G. Wassermann, *Arch. Eisenhüttenw.* **126**, 647 (1933)
- [25] Z. Nishiyama, *Sci. Rep. Tohoku Univ.* **23**, 638 (1934)
- [26] G. Kurdjumov, G. Sachs, *Z. Phys.* **64**, 325 (1930)
- [27] F. Frank, J. van der Meerwe, *Proc. Roy. Soc. London A* **198**, 205 et 216 (1949)
- [28] M. Volmer, A. Weber, *Z. Phys. Chem.* **119**, 277 (1926)

- [29] I. Stranski, L. Krastanov, Sitz. Ber. Akad. Wiss. Wien **146**, 797 (1938)
- [30] R. Kern, G. Lelay, J.J. Métois, *Basic mechanisms in the early stages of epitaxy* in Current topics in Material Science, edited by E. Kaldis, vol. 3, North Holland Pub., 1979
- [31] R. Kaishev, Commun. Bulg. Acad. Sci. **1**, 100 (1950) et Arbeitstatung Festkörper Phys., Dresde (1952), p. 81
- [32] E. Bauer, Z. Krist. **110**, 372 (1958)
- [33] P. Müller, A. Saul, Surf. Sci. Report **54**, 157 (2004)
- [34] R. Kern, P. Müller, Surf. Sci. **392**, 103 (1997)
- [35] P. Müller, R. Kern, Surf. Sci. **457**, 229 (2000)
- [36] D.J. Dunstan, J. Mat. Sci., Mat. In Elec. **8**, 337 (1997)
- [37] W. Nix, Metal Trans. A **20**, 2217 (1989)
- [38] R. Hull, J. Bean, *Critical review in solid state and mat.*, Sciences **17**, 507 (1992)
- [39] J. Matthews, *Epitaxial growth A and B*, Material Science Series, Academic Press, New York, 1975
- [40] C.A.B. Ball, Phys. Stat. Sol. **42**, 357 (1970)
- [41] J. Grilhé, Materials Science Forum **59/60**, 481 (1989)
- [42] W.A. Jesser, J.H. Van der Merwe, J. Appl. Phys. **63**, 1928 (1988)
- [43] F. Frank, J. van der Merwe, Proc. Roy. Soc. London A **200**, 125 (1949)
- [44] P.I. Cohen, G.S. Petrich, P.R. Pukite, G.J. Whaley, S.A. Arrott, Surf. Sci. **216**, 222 (1989)
- [45] J.J. Harris, B.A. Joyce, P.J. Dobson, Surf. Sci **108**, L444 (1981)

# Problèmes et exercices

## I. Équation de Gibbs-Thomson \*\*

On considère un solide en équilibre avec sa vapeur. On définit ainsi une concentration d'atome  $\theta_{\text{eq}}$  adsorbée à la surface à l'équilibre telle que  $\mu_s(P_g) = \mu_g(P_g, \theta_{\text{eq}})$ , la pression du gaz étant alors la pression de vapeur saturante du solide. Notre objectif dans cet exercice est d'imposer une pression  $P$  différente de la pression de vapeur saturante et de chercher le nouveau  $\theta$ .

**I/** Rappeler l'équation de Laplace pour une goutte sphérique.

**II/** À l'équilibre  $\mu_1(P_1, T) = \mu_2(P_2, T)$  où  $\mu_1(P_1, T)$  est le potentiel chimique de la phase vapeur (à la pression  $P_1$ ) et  $\mu_2(P_2, T)$  le potentiel chimique à l'intérieur de la goutte (à la pression  $P_2$ ). Développer cette expression autour de  $P$  et montrer que :

$$\frac{\Delta\mu}{\varpi} = \frac{2\gamma}{R} \quad \text{avec} \quad \Delta\mu = \mu_1(P_1, T) - \mu_2(P_1, T) \quad \text{et} \quad \varpi \text{ un volume atomique.}$$

**III/** On s'intéresse maintenant à l'équilibre thermodynamique entre un gaz et une surface solide, défini par  $\mu_s(P_s) = \mu_g(P_g, \theta)$  où  $P_i$  et  $\mu_i$  sont respectivement la pression et le potentiel chimique dans le solide ( $i = s$ ) ou dans le gaz ( $i = g$ ) et  $\theta$  le recouvrement d'adatoms en surface. Montrer que l'on peut écrire :

$$(P_s - P_g) \left. \frac{\partial \mu_s}{\partial P} \right|_{P_g, \theta_{\text{eq}}} = (\theta - \theta_{\text{eq}}) \left. \frac{\partial \mu_g}{\partial \theta} \right|_{P_g, \theta_{\text{eq}}}$$

En déduire que :

$$(\theta - \theta_{\text{eq}}) = \frac{\theta_{\text{eq}}}{kT} \varpi (P_s - P_g)$$

En déduire

$$(\theta - \theta_{\text{eq}}) = \frac{\theta_{\text{eq}}}{kT} \varpi \frac{2\gamma}{R}$$

## II. Croissance d'une face à marches en présence d'un effet Schwoebel extrême \*\*

Calculer la densité d'adatoms sur une surface à marches (faces S) en présence d'un effet Schwoebel extrême c'est-à-dire en considérant que les adatoms ne peuvent pas descendre d'une terrasse à l'autre. Pour cela, examiner le cas général en considérant des coefficients de diffusion dissymétrique  $D+$  et un  $D-$  comme dans le cours (voir aussi [4]). En déduire la vitesse de croissance (de la face) des marches.

## III. Instabilités de croissance \*\*(\*)

(D'après I. Bena, C. Misbah, A. Valence, Phys. Rev. B **47**, 7408 (1993).)

Soit une marche parallèle à l'axe  $Ox$  sur une surface soumise à un flux incident  $F$ . On supposera qu'il existe sur la marche une barrière d'Ehrlich Schwoebel de hauteur infinie. En d'autres termes, seuls les adatoms provenant de la marche inférieure peuvent être incorporés dans le gradin.

**I/** Résoudre l'équation de diffusion avec les conditions aux limites  $\theta(y=0) = \theta_{\text{eq}}^0$  et  $\theta(y \rightarrow \infty) = \tau F$  où  $\tau$  est la durée de vie. En déduire la densité d'adatoms :

$$\theta_0(y) = \tau F + (\theta_{\text{eq}}^0 - \tau F) \exp(-y/y_s)$$

et la vitesse d'avancement de la marche :

$$V_0 = \Omega y_s \left( F - \frac{\theta_{\text{eq}}^0}{\tau} \right)$$

où  $\Omega$  est une aire atomique et  $y_s = \sqrt{D\tau}$  la longueur de diffusion.

**II/** On s'intéresse maintenant au comportement d'une fluctuation locale de position du gradin. On considère pour cela une fluctuation de densité d'adatoms sous la forme  $\theta(x, y, t) = \theta_0(y) + \theta_1(y) e^{\omega t} [e^{iqx} + e^{-iqx}]$  et une fluctuation de position sous la forme  $\zeta(x, t) = \zeta_1 e^{\omega t} [e^{iqx} + e^{-iqx}]$ .

**a)** Montrer que la première condition aux limites peut s'écrire :

$$\theta(\zeta) \approx \theta_{\text{eq}}^0 (1 + \Delta\mu/kT) \quad \text{où} \quad \Delta\mu = \beta\kappa \approx -\beta\Omega (\partial^2\zeta/\partial s^2)$$

où  $\beta$  est l'énergie libre de marche,  $\kappa$  la courbure locale et  $s$  la coordonnée le long de la marche.

**b)** En injectant l'expression de la densité d'adatoms dans l'équation de diffusion écrite maintenant sous la forme  $2D D\nabla^2\theta - \theta/\tau + F = 0$ , en déduire que :

$$\theta_1(y) = A \exp(-\Lambda y) \quad \text{avec} \quad \Lambda = \sqrt{q^2 + 1/y_s^2}.$$

c) En injectant alors l'expression de  $\theta(x, y, t)$  et de  $\zeta(x, t)$  dans la condition aux limites établie en II.a et dans l'expression de la vitesse normale  $V_n = \Omega D \frac{\partial \theta}{\partial n} \Big|_{\zeta} = V_0 + \frac{\partial \zeta}{\partial t} \Big|_{\zeta}$  (où  $\vec{n}$  défini le vecteur normal à la marche et  $V_0$  la vitesse normale de la marche non perturbée), montrer que l'on obtient le système d'équations couplées suivant :

$$\begin{cases} A - \left[ \frac{\beta \Omega}{kT} \theta_{\text{eq}}^0 q^2 - \frac{\tau}{y_s} \Delta F \right] \zeta_1 = 0 \\ \Lambda A + \left[ \frac{\omega}{D\Omega} + \frac{\tau}{y_s^2} \Delta F \right] \zeta_1 = 0 \end{cases}$$

où  $\Delta F = F - \theta_{\text{eq}}^0 / \tau$ . À cette fin, on ne considérera que le cas de faibles fluctuations en écrivant  $e^{-a\zeta} \approx 1 - a\zeta$  et en confondant l'axe local  $n$  avec l'axe  $y$  et l'axe local  $s$  avec l'axe  $x$ .

d) Montrer que des solutions non triviales n'existent que lorsque l'équation de dispersion est vérifiée :

$$\omega(q) = \Omega D \left[ \tau \frac{\Delta F}{y_s} \left( \Lambda - \frac{1}{y_s} \right) - q^2 \Gamma \theta_{\text{eq}}^0 \Lambda \right]$$

où  $\Gamma = \beta \Omega / kT$  et  $\Delta F = F - \tau \theta_{\text{eq}}^0$

e) Discuter de la stabilité de la marche vis-à-vis d'une fluctuation de position. Montrer notamment que si  $\Gamma \theta_{\text{eq}}^0 / y_s \tau \Delta F > 1/2$  la marche est stable vis-à-vis de toute fluctuation, alors que dans le cas  $\Gamma \theta_{\text{eq}}^0 / y_s \tau \Delta F < 1/2$  il existe des modes instables. Déterminer ces modes.

## IV. Énergie d'interface \*

On considère deux matériaux A et B de même structure cristallographique et même paramètre de maille. On modélise la cohésion de A, B, et de l'interface AB par un modèle où on ne prend en compte que l'interaction entre premiers voisins. On notera  $\varepsilon_{AA}$ ,  $\varepsilon_{BB}$ , et  $\varepsilon_{AB}$  les énergies de paires entre proches voisins A, B et AB, et  $\varpi$  la surface occupée par un atome. On notera que pour qu'il y ait cohésion, il est nécessaire que  $\varepsilon_{AA}$ ,  $\varepsilon_{BB}$ , et  $\varepsilon_{AB}$  soient négatifs.

I/ Selon la définition de l'énergie superficielle, écrire  $\gamma_A$  ( $\gamma_B$ ) en fonction de  $\varepsilon_{AA}$  ( $\varepsilon_{BB}$ ).

II/ Selon la définition de l'énergie d'adhésion, écrire  $\beta$  en fonction de  $\varepsilon_{AB}$ .

III/ À l'aide de la relation de Dupré, montrer que l'énergie d'interface peut s'écrire comme :  $\gamma_{AB} = \lambda / \varpi$  où  $\lambda$  est le coefficient d'alliage défini dans la 2<sup>e</sup> partie (voir ségrégation) tel que  $\lambda = \varepsilon_{AB} - \frac{1}{2}(\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB})$ .

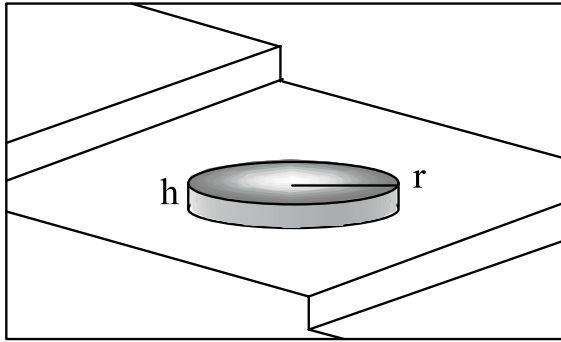
**IV/** En déduire que, contrairement aux énergies  $\gamma$  et  $\beta$  qui sont toujours positives, l'énergie d'interface peut être négative, nulle ou positive. En déduire également que  $\gamma_{AB} = \gamma_{BA}$  et que  $\gamma_{ii} = 0$ .

**V/** Que veut dire la condition de croissance 2D de Bauer en terme d'énergie de paires dans ce modèle ?

**VI/** On souhaite fabriquer un empilement de couches A/B/A/B/... avec des épaisseurs des couches de A et B variables (on parle alors de multicouches dans le cas général, et de superréseaux dans le cas d'empilement épitaxié). Pour obtenir des couches continues de A et B, il est nécessaire que A croisse 2D sur B et B croisse 2D sur A. Quelle condition sur  $\gamma_{AB}$  est-elle nécessaire ? Comment interpréter ce résultat ?

## V. Nucléation sur une terrasse ou en bord de marche \*\*

**I/** On considère un îlot nucléant sur une terrasse comme montré sur la figure ci-dessous. On note  $\beta$  l'énergie d'adhésion de l'îlot sur le substrat,  $\gamma_{il}$  l'énergie superficielle du dépôt,  $\gamma_{sub}$  celle du substrat,  $\gamma_{i-s}$  l'énergie d'interface entre l'îlot et le substrat. Enfin, on note  $\rho_{il}$  l'énergie de lisière de l'îlot (énergie par unité de longueur).



**a)** On se place dans le cas où l'îlot fait une hauteur atomique, c'est-à-dire que la croissance se produit couche par couche. Quelle condition ceci implique-t-il sur les énergies ?

**b)** Montrer que si  $\varpi$  est le volume atomique,  $r$  le rayon du disque,  $h$  l'épaisseur du disque,  $\Delta\mu$  la variation de potentiel chimique entre la phase vapeur et la phase condensée, la variation d'énergie due à la nucléation de l'îlot peut s'écrire sous la forme :

$$\Delta F_{\text{terrasse}} = \left\{ -\frac{h}{\varpi} \Delta\mu + (2\gamma_{il} - \beta) \right\} \pi r^2 + 2\pi r \rho_{il}$$

c) Montrer que la minimisation de  $\Delta F$  conduit à :

$$r_{\text{terrasse}}^* = \frac{\varpi \rho_{\text{il}}}{h (\Delta\mu + \Delta\mu_0)}$$

Donner l'expression de  $\Delta\mu_0$  et expliquer pourquoi  $\Delta\mu_0 \geq 0$ .

d) Montrer que  $\Delta F(r)$  peut alors s'écrire sous la forme :

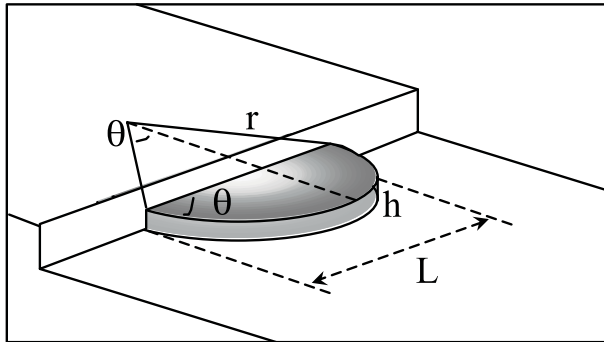
$$\Delta F_{\text{terrasse}}(r) = \Delta F^* (-x^2 + 2x) \quad \text{avec} \quad x = \frac{r}{r^*}$$

et  $\Delta F^*$  une grandeur à déterminer. En déduire la forme de la courbe  $\Delta F(r)$  en fonction de  $\Delta\mu$ .

e) Discuter alors des possibilités de croissance ou non. On considèra en particulier le cas où les fluctuations thermiques permettent aux îlots d'atteindre la taille critique en montrant que la croissance ne peut avoir lieu que si :

$$\Delta\mu + \Delta\mu_0 > \frac{\pi\varpi}{h} \frac{\rho^2}{kT}$$

**II/** On considère maintenant une nucléation en bord de marche comme indiqué sur la figure ci-après. L'îlot que l'on suppose former un disque tronqué fait un angle  $\theta$  avec la direction de la marche. Cet angle peut être calculé par analogie avec la goutte en équilibre avec la phase gazeuse. On peut ainsi utiliser la relation de Young qui donne  $\rho_{\text{il}} \cos \theta = \eta - \rho_{\text{il}}$  où  $\eta$  est l'énergie d'adhésion de lisière sur la marche (énergie par unité de longueur).



a) Montrer que l'énergie totale de lisière  $Y$  peut alors s'écrire comme :

$$Y = \sum_i \rho_i l_i = \rho_{\text{il}} 2r\theta + (\rho_{\text{il}} - \eta) L = \rho_{\text{il}} r (2\theta - \sin 2\theta)$$

b) En déduire que la variation d'énergie due à la nucléation sur le bord de marche peut s'écrire sous la forme :

$$\Delta F_{\text{marche}} = \left[ \left( 2\gamma_{\text{il}} - \beta - \frac{h\Delta\mu}{\varpi} \right) \frac{r^2}{2} + \rho_{\text{il}} r \right] (2\theta - \sin 2\theta)$$

c) Montrer que l'on peut écrire :

$$\Delta F_{\text{marche}} = \Delta F_{\text{terrasse}} \cdot f(\theta)$$

où  $f(\theta)$  est une fonction ne dépendant que de  $\theta$  qu'on définira. En déduire que la nucléation est préférentielle sur les marches par rapport aux terrasses.

## VI. Croissance d'un îlot circulaire \*\*\*

On considère un îlot circulaire de rayon  $R$  sur une surface solide soumise à un flux extérieur  $F$ . L'îlot est supposé croître latéralement en incorporant des atomes par diffusion de surface.

I/ Montrer que l'équation de diffusion usuelle (en présence d'évaporation) peut s'écrire sous la forme de l'équation de Bessel modifiée :

$$\frac{d^2\psi}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{d\psi}{dr} - \frac{\psi}{\lambda_s^2} = 0 \quad \text{où} \quad \psi(r) = n_s - n(r) \quad \text{et} \quad \lambda_s = \sqrt{D_s \tau_s}$$

II/ Justifier les conditions aux limites suivantes  $\psi(\infty) = 0$  et  $\psi(R) = n_s - n_{eq,R}$  où  $n_{eq,R}$  est le nombre d'adatoms lorsque le bord de l'îlot est en équilibre avec la vapeur.

III/ En déduire les solutions de l'équation de diffusion sous la forme :

$$\psi(r) = \psi(R) \frac{I_0(r/\lambda_s)}{I_0(R/\lambda_s)} \quad \text{pour} \quad r < R$$

et

$$\psi(r) = \psi(R) \frac{K_0(r/\lambda_s)}{K_0(R/\lambda_s)} \quad \text{pour} \quad r > R$$

où  $I_0(r)$  et  $K_0(r)$  sont les fonctions de Bessel de première espèce.

IV/ Calculer le courant de diffusion vers l'îlot et en déduire que lorsque  $R \gg \lambda_s$ , sa vitesse de croissance peut s'écrire sous la forme :

$$v(R) = 2 \frac{D_s}{\lambda_s} a^2 (n_s - n_{eq,R})$$

À cette fin on utilisera les propriétés suivantes des fonctions de Bessel :

$$dI_0/dr = I_1 \quad dK_0/dr = -K_1, \quad I_1(x) K_0(x) + I_0(x) K_1(x) = 1/x$$

et

$$I_0(x) K_0(x) \approx 1/2x \quad \text{pour} \quad x \ll 1.$$

V/ En déduire que l'on peut écrire :

$$v(R) = v_s \left( 1 - \frac{n_{eq,R} - n_{eq}}{n_s - n_{eq}} \right)$$



où  $v_s$  est la vitesse d'un gradin rectiligne et  $n_{\text{eq}}$  le nombre d'adatoms en bord de gradin rectiligne en équilibre avec la vapeur (voir cours).

**VI/** Considérant la relation de Gibbs-Thomson décrivant le potentiel chimique du germe 2D critique :

$$\Delta\mu = \frac{\rho a}{R^*} = kT \ln \frac{n_s}{n_{\text{eq}}} \approx \frac{n_s - n_{\text{eq}}}{n_{\text{eq}}},$$

où  $\rho$  est l'énergie de lisière de l'îlot, et en la généralisant à un germe de taille quelconque, montrer que l'on peut écrire la relation précédente sous la forme :

$$v(R) = v_s \left( 1 - \frac{R^*}{R} \right)$$

**VI/** Discuter des propriétés de croissance d'un îlot de taille supérieure ou inférieure à celle du germe critique.

## VII. Expérience de Benjamin Franklin \*\*

En 1774, B. Franklin versa sur la surface d'un étang une cuillerée d'huile, soit environ  $2 \text{ cm}^3$ . Il constata que celle-ci s'étalait en un film continu sur une surface d'environ  $2000 \text{ m}^2$ . On considère que l'épaisseur du film est la taille d'une molécule.

**I/** Calculer l'ordre de grandeur de la taille d'une molécule d'huile.

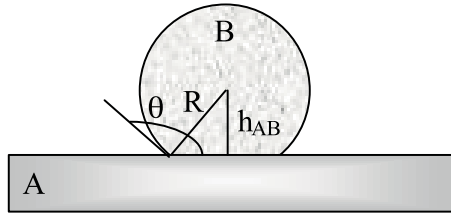
**II/** Expliquer pourquoi en terme énergétique l'huile s'étale en un film continu sur l'eau.

**III/** En considérant que l'énergie d'interface huile-eau est positive, que peut-on dire alors de la morphologie d'une goutte d'eau déposée sur une surface d'huile ?

**IV/** On se propose de démontrer la relation de Young, reliant l'angle de mouillage  $\theta$  d'une goutte 3D d'un matériau B liquide sur un support A liquide en fonction des énergies de surface de A et B, notées  $\gamma_A$  et  $\gamma_B$ , et de l'énergie d'interface  $\gamma_{AB}$ . On suppose, comme dans le cas de l'huile et l'eau, que A et B ne sont pas miscibles. Cette relation s'écrit :

$$\cos \theta = \frac{\gamma_A - \gamma_{AB}}{\gamma_B}$$

a) Retrouver cette expression en s'aidant des formules de Wulff généralisées et de la figure donnée ci-dessous :



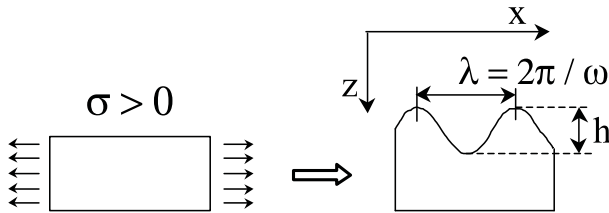
b) À partir de la relation de Young, retrouver le critère de Bauer sur la croissance 2D.

c) De même, retrouver la condition d'absence de mouillage sur l'énergie d'adhésion  $\beta$ .

**VIII. Instabilités ATG \*\***

(D'après R. Asaro, W. Tiller, Met. Trans. **3**, 1789 (1972) ; M. Grinfeld, Sov. Phys. Dokl **31**, 831 (1986).)

Les instabilités décrites par Asaro, Tiller et Grinfeld (instabilités ATG) sont une instabilité morphologique des couches épitaxiées. À cette fin, on considèrera la variation d'énergie lors du processus d'ondulation périodique d'une surface sous contrainte définie sur la figure suivante. À droite la surface de la couche contrainte (contrainte uniaxiale  $\sigma$ ) est plane, à gauche elle est ondulée (ondulations cylindriques). On se placera dans le cadre d'ondulations de très faibles amplitudes de telle façon que la pente locale  $p$  vérifie l'expression  $p \ll 1$ .



I/ Montrer que le processus d'ondulation « coûte » une énergie de surface :

$$\Delta F_1 \approx \frac{\gamma}{4} h^2 \omega^2 \quad \text{avec} \quad \omega = 2\pi/\lambda$$

où  $\gamma$  est l'énergie de surface (supposée isotrope) et  $h$  l'amplitude de la déformation.

II/ On admettra que le processus d'ondulation s'accompagne d'une relaxation élastique :

$$\Delta F_2 = -\frac{\hbar^2 \omega}{2} \frac{1 - \nu^2}{E} \sigma^2$$

En déduire que la surface plane est instable vis-à-vis de toute fluctuation de longueur d'onde supérieure à :

$$\lambda_c = \frac{\pi E \gamma}{(1 - \nu^2) \sigma^2}$$

Discuter de l'effet du signe de la contrainte.

III/ Quel serait l'effet de la gravité sur de telles ondulations ?

## IX. Épitaxie de Fe sur GaAs (001) \*\*

(D'après G.A. Prinz, J.J. Krebs, Appl. Phys. Lett. **39**, 397 (1981).)

On cherche à faire croître un film épitaxié de fer selon la direction [110]. Cette épitaxie est réalisable sur un substrat d'arséniure de gallium (GaAs) coupé selon l'orientation [110]. La surface est donc un plan (110) de GaAs. Afin de contrôler ce type d'épitaxie, on utilise la diffraction d'électrons de haute énergie.

### I. Dans le réseau direct

a) Sachant que la structure de GaAs est décrite par une maille cfc d'As, dont 4 des 8 sites tétraédriques sont occupés par un atome de gallium (structure diamant, ou Si), donner la maille élémentaire ainsi que le motif atomique décrivant le plan (110) de GaAs.

b) Même question pour la face (110) de Fe qui cristallise dans la structure cc.

c) Sachant que le paramètre de GaAs est 0,565 nm et celui du fer 0,287, comment voyez-vous l'épitaxie se produire ? Donner la relation d'épitaxie, ainsi que le désaccord paramétrique.

### II. Dans le réseau réciproque

a) Calculer le réseau réciproque du plan (110) du GaAs. Les raies sont-elles toutes de même intensité ?

b) Calculer le réseau réciproque du plan (110) du fer.

c) On suit la croissance en RHEED en alignant le faisceau avec la direction [110] du GaAs. Donner les images RHEED avant et après le dépôt de fer.

d) Même question en alignant le faisceau selon [001] de GaAs.

## X. Épitaxie de Fe tétragonal \*\*

(D'après S. Andrieu, F. Lahatra-Razafindramisa, E. Snoeck, H. Renevier, A. Barbara, J.M. Tonnerre, M. Brunel, M. Picuch, Phys. Rev. B **52**, 9938 (1995).)

Le cuivre (Cu), l'iridium (Ir) et l'argent (Ag) existent dans la structure cfc de paramètre respectif  $a_{\text{Cu}} = 0,361$  nm,  $a_{\text{Ir}} = 0,384$  nm, et  $a_{\text{Ag}} = 0,409$  nm. Lorsqu'on dépose du fer sur la face (100) d'un de ces matériaux, on observe par diffraction d'électrons une croissance épitaxiale avec un réseau de surface du fer identique à celui du réseau initial. Par ailleurs, on sait que le fer existe sous forme cubique centrée de paramètre  $a_{\text{Fec}} = 0,287$  nm dans les conditions normales, mais que sa structure change et devient cfc de paramètre  $a_{\text{Fefc}} = 0,359$  nm à haute température. On considérera que le coefficient de Poisson du fer est 0,3 pour les deux structures.

**I/** À partir des techniques de diffractions d'électrons LEED ou RHEED, peut-on déterminer directement la structure tridimensionnelle du fer synthétisée sur ces différentes surfaces ?

**II/** À partir des différents paramètres cristallographiques, donner les déformations dans le plan de croissance des différentes structures de fer sur les surfaces de Cu, Ag et Ir(100). En déduire la structure du fer sur Cu et Ag(100) et donner les relations d'épitaxie. Quelle sera la structure du fer sur Ir(100) ?

**III/** Cas de l'épitaxie sur Ir(100) : on considère que le fer subit une contrainte uniforme dans le plan de croissance, et qu'il n'en subit pas perpendiculairement. En diffraction d'électrons, on trouve que le fer adopte exactement le paramètre de l'iridium dans le plan de croissance. Une expérience de diffraction de rayons X nous permet de mesurer la distance entre plans atomiques perpendiculairement à la surface égale à 0,170 nm.

**a)** À partir de ce résultat, montrer que cette phase de Fe obtenue sur Ir(100) provient de la déformation d'une des deux phases originelles cc ou cfc du fer.

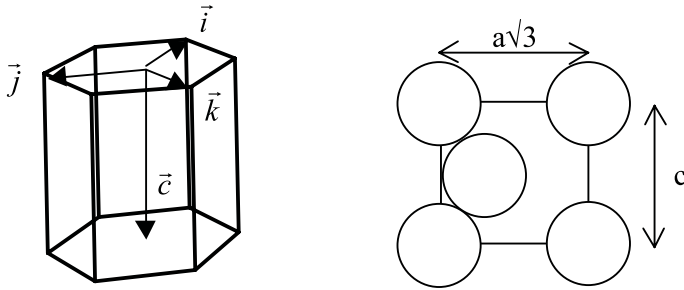
**b)** Cette phase de fer contrainte sur Ir(100) est stable jusqu'à une épaisseur critique de quatre plans atomiques, puis on observe que le paramètre dans le plan augmente aux plus fortes épaisseurs. Comment interprétez-vous ce résultat ?

**IV/** Comment expliquer que le fer puisse s'épitaxier dans sa structure cfc à température ambiante, alors que cette structure non contrainte n'est stable à pression normale que pour une gamme de température de 1171 à 1673 K ?

## XI. Épitaxie de Co sur Fe \*\*

(D'après par exemple H. Wormeester, E. Hüger, E. Bauer, Phys. Rev. B **54**, 17108 (1996).)

Soit une structure hexagonale compacte définie par son jeu de vecteurs  $(\vec{i}, \vec{j}, \vec{k}, \vec{c})$  comme indiqué sur la figure ci-après. On rappelle que la construction d'une telle structure résulte d'un empilement ABAB... de plans hexagonaux ou seul un type de triangle peut être occupé. On se propose d'envisager l'épitaxie d'un plan  $(11\bar{2}0)$  de cobalt (voir figure) sur un plan  $(001)$  de fer.



**I/** On suppose que la structure hexagonale de Co est compacte ( $2 \times$  rayon atomique =  $a_{\text{hcp}}$ ). En déduire  $c$  en fonction de  $a_{\text{hcp}}$ . Comparer  $c$  et  $\sqrt{3}a_{\text{hcp}}$ .

**II/** Sachant que  $a_{\text{Co}} = 0,250$  nm et  $a_{\text{Fe}} = 0,287$  nm (côté de la maille cubique centrée), quelles relations d'épitaxie sont-elles possibles ?

**III/** Donner les expressions des désaccords paramétriques selon les deux directions  $[1\bar{1}00]$  et  $[0001]$  de la structure hcp en fonction de  $a_{\text{cc}}$  et  $a_{\text{hcp}}$  dans le cas général et faire le calcul pour Fe et Co.

**IV/** Définir une base et un motif pour décrire le plan  $(11\bar{2}0)$  de Co et calculer le réseau réciproque (pour une seule relation d'épitaxie).

**V/** Indiquer la correspondance des réseaux réciproques du fer et du cobalt.

**VI/** Combien y aura-t-il de domaines d'épitaxie ?

**VII/** On épitaxie Co sur Fe(001) en observant en RHEED dans l'azimut  $[110]$  du fer. Comment le diagramme RHEED du fer change-t-il après dépôt ?



Septième partie

Introduction  
à l'auto-organisation  
et application à la croissance  
de nanostructures





LA MINIATURISATION SANS CESSÉ CROISSANTE des dispositifs de la microélectronique conduit maintenant à la fabrication de systèmes aux dimensions nanométriques. Deux approches complémentaires sont possibles. L'approche dite *top-down* consiste à utiliser les techniques de lithographie pour véritablement « graver » sur les surfaces des motifs à l'échelle de la fraction de micron, mais ne pourra raisonnablement pas permettre de fabriquer des objets de dimensions atomiques. La seconde approche dite *bottom-up* consiste à fabriquer ces nanostructures en manipulant les atomes. Des outils tels que le STM permettent une telle manipulation et autorisent la fabrication de dispositifs à l'échelle atomique, mais avec une lenteur difficilement compatible avec des exigences industrielles. Une autre technique, plus rapide, de fabrication de dispositifs de taille nanométrique est basée sur l'utilisation de phénomènes naturels permettant la réalisation spontanée de surfaces nanostructurées. Là encore deux approches sont possibles selon que l'on utilise des propriétés cinétiques (instabilités de croissance, décomposition spinodale, ondes de Turing... , voir [1]) ou des propriétés d'équilibre résultant d'un compromis entre une énergie d'interface (positive) à la frontière entre deux phases et une énergie d'interaction (négative) à longue portée entre les deux phases. Nous ne nous intéresserons ici qu'aux propriétés d'équilibre et plus particulièrement à l'élasticité comme moteur de l'auto-organisation<sup>1</sup>.

---

<sup>1</sup>N'oublions pas que la simple croissance cristalline est un phénomène d'auto-organisation !



# Chapitre 1

## Élasticité comme moteur de l'auto-organisation de surface

### 1.1 Description du mécanisme

Considérons deux phases de surface I et II formant des domaines séparés par des lisières. Sur la figure 1.1 sont représentés trois cas réels où la surface est séparée en domaines. Le cas (a) correspond par exemple à la surface vicinale d'un cristal de Si(001), que nous avons vue dans la première partie, où du fait de la reconstruction, en dimères, deux terrasses successives séparées par une marche de hauteur monoatomique présentent des dimères orthogonaux (voir figure 3.11 de la première partie). Le cas (b) correspond à une surface facettée présentant deux types de facettes d'indices différents. Enfin le troisième cas est

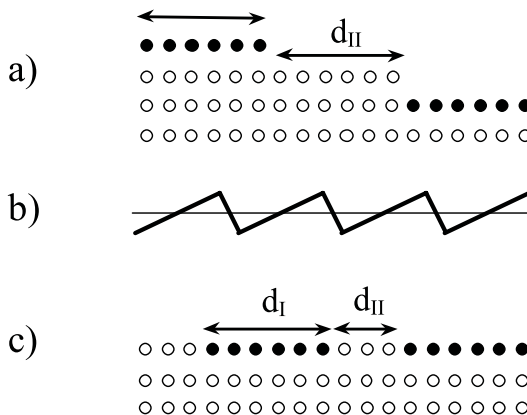


FIG. 1.1 – Exemples de domaines de surface (vues de profil) : (a) surface à marches, (b) surface facettée, (c) surface présentant des phases différentes.

une généralisation à tout type de surface présentant deux phases ou domaines de surface.

Chacun des domaines est caractérisé par une certaine valeur de son tenseur de contrainte de surface  $\tilde{s}_i$ . De ce fait à la lisière entre deux domaines apparaîtra une force ponctuelle (voir figure 1.2 et appendice A). Cette force élastique s'appliquant à la lisière provoquera des déplacements atomiques des atomes de surface et de volume. Les champs de déformation ainsi créés par chaque lisière vont interagir et donner lieu à une interaction à grande distance entre domaines (voir par exemple 1<sup>ère</sup> partie figure 2.5). La déformation étant spontanée, elle correspond à une énergie élastique (dite de relaxation) négative  $-\Delta W^{\text{elast}}$ .

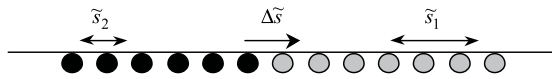


FIG. 1.2 – Deux domaines de surface caractérisés par leurs contraintes de surface. Pour des raisons d'équilibre mécanique, une force par unité de longueur d'amplitude  $\Delta\tilde{s}$  existe à la lisière entre les deux domaines (voir appendice A).

L'énergie totale d'un tel système comprend donc une partie positive (énergie de surface, énergie de lisière) et une partie négative (énergie de relaxation élastique). L'énergie totale peut donc présenter un minimum décrivant l'équilibre entre ces deux contributions opposées. Cet équilibre doit correspondre à une répartition particulière des domaines. C'est ce que nous allons maintenant étudier.

## 1.2 Modèle à une dimension

### 1.2.1 Expression de la période

La variation d'énergie due à la formation de domaines d'énergie de surface et de contraintes de surface différents peut s'écrire comme la somme de trois termes :

- (i) Le premier est la variation d'énergie de surface, il s'écrit :  $\Delta U_1 = \theta\gamma_1 + (1 - \theta)\gamma_2$  où  $\gamma_1$  est l'énergie de surface du domaine 1 recouvrant une portion  $\theta$  de la surface et  $\gamma_2$  l'énergie de surface du domaine 2 occupant la partie restante  $(1 - \theta)$  de la surface.
- (ii) Le deuxième terme est l'énergie de la lisière séparant les deux domaines, nous la noterons  $\beta$ .
- (iii) Le troisième terme, décrit au paragraphe précédent, correspond à la relaxation élastique  $-\Delta W^{\text{elast}}$ . Il peut être calculé dès lors que la distribution de forces modélisant la relaxation élastique est connue. À cette fin, considérons une structure à une dimension formée d'un réseau périodique (période  $L$ ) de domaines de taille  $d$  (caractérisés par deux

tenseurs de contraintes de surface différents) conduisant à la lisière entre deux domaines à une discontinuité de contraintes de surface d'intensité  $\Delta\tilde{s} = \tilde{s}_1 - \tilde{s}_2$  (figure 1.3).

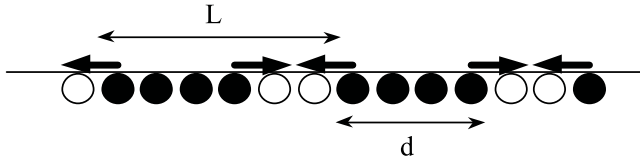


FIG. 1.3 – Réseau périodique (unidimensionnel) de domaines de surface. L'effet élastique est modélisé par une distribution de forces ponctuelles appliquées aux lisières (voir appendice A).

La distribution de forces ponctuelles correspondant à une telle situation a été établie dans l'appendice A<sup>1</sup>. Elle s'écrit :

$$F_x = \Delta\tilde{s} \sum_n [\delta(x + nL + d/2) - \delta(x + nL - d/2)]$$

où une fois de plus la fonction de Dirac  $\delta(x)$  permet de décrire la localisation des forces ponctuelles, dont ici le signe est alternativement positif ou négatif. La relaxation élastique induite par cet ensemble de forces peut être calculée à l'aide du formalisme de Green décrit dans l'appendice A. On trouve ainsi, par unité de longueur  $L$ , (voir appendice A et [2-4]) :

$$-\frac{\Delta W^{\text{elast}}}{L} = -2 \frac{1 - \nu^2}{\pi E} \frac{\Delta\tilde{s}^2}{L} \ln \left( \frac{L}{2\pi a} \sin \pi\theta \right)$$

où  $\theta = d/L$  définit le taux d'occupation d'un domaine,  $E$  est le module de Young et  $\nu$  le coefficient de Poisson.

Il suffit alors de sommer les trois termes précédents pour obtenir la densité d'énergie de formation des domaines sous la forme :

$$u = \frac{U}{L} = \frac{1}{L} [\theta\gamma_1 + (1 - \theta)\gamma_2] + \frac{\beta}{L} - 2 \frac{1 - \nu^2}{\pi E} \frac{\Delta\tilde{s}^2}{L} \ln \left( \frac{L}{2\pi a} \sin \pi\theta \right) \quad (1.1)$$

Il est important de noter que  $u$  est une fonction de la période  $L$  et du recouvrement  $\theta$ . Pour un recouvrement donné, il est donc possible de tracer l'allure de la densité d'énergie  $u$  en fonction de la période  $L$ . Compte tenu du signe négatif du dernier terme de (1.1), la densité d'énergie présente un minimum (voir figure 1.4). La valeur de cette période optimale peut être obtenue en annulant la dérivée  $\partial u / \partial L|_{\theta}$ . On obtient aisément :

$$L_{\text{eq}} = \frac{2\pi a}{\sin \pi\theta} \exp \left( 1 + \frac{\pi E \beta}{2\Delta\tilde{s}^2 (1 - \nu^2)} \right) \quad (1.2)$$

<sup>1</sup>Nous négligerons l'effet de la composante verticale  $F_z$ .

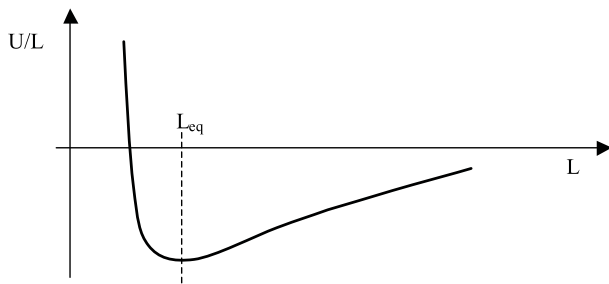


FIG. 1.4 – Variation d'énergie interne avec  $L$  pour un recouvrement donné. Il apparaît un minimum définissant la période d'équilibre.

## 1.2.2 Exemples expérimentaux

### 1.2.2.1 Cas de l'adsorption O/Cu(110)

Considérons tout d'abord le cas simple pour lequel le taux d'occupation d'un des deux domaines est fixé par l'expérimentateur. C'est le cas par exemple de l'adsorption d'oxygène sur une surface de cuivre (110) (le taux de recouvrement est alors fixé par la quantité adsorbée) où deux phases apparaissent sur la surface ; l'une est la surface de cuivre nu, l'autre la surface recouverte d'oxygène [5]. On peut alors observer (figure 1.5) des bandes alternées de cuivre et d'oxygène dont la période est effectivement le résultat de la compétition entre la relaxation élastique due aux dipôles élastiques en bordure de domaines et la création de lisières.

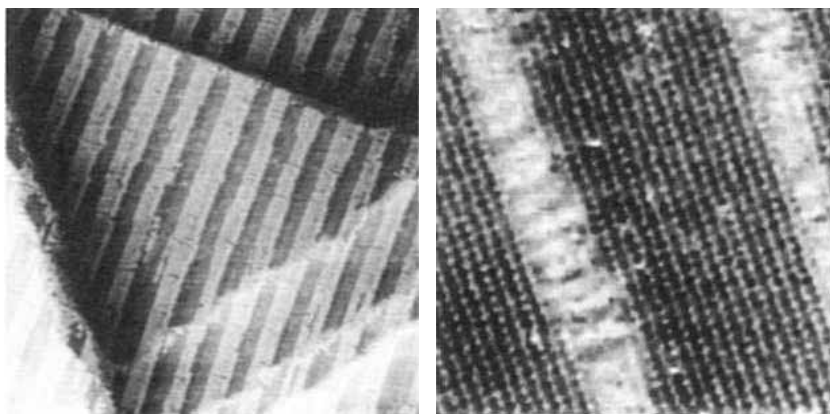


FIG. 1.5 – Auto-organisation périodique de bandes d'oxygène déposées sur Cu(110) reconstruit ( $2 \times 1$ ). À gauche le recouvrement est de  $\theta = 0,26$  et l'image a une taille de  $60 \text{ nm} \times 60 \text{ nm}$ , la période étant de  $6 \text{ nm}$ . À plus fort recouvrement ( $\theta = 0,38$ ) la structure atomique est visualisée (à droite) (d'après [5]).

### 1.2.2.2 Cas de la face Si(001) et de ses vicinales

Lorsque le taux d'occupation des domaines n'est pas directement fixé par l'expérimentateur, la densité d'énergie est une fonction double de la période  $L$  et du taux d'occupation  $\theta$  de l'un des domaines. Le minimum d'énergie est alors obtenu en minimisant l'énergie par rapport à  $L$  puis à  $\theta$ . Un exemple expérimental est observé sur la surface de Si(001) qui semble se reconstruire spontanément en domaines  $(1 \times 2)$  et  $(2 \times 1)$  et où la périodicité et le taux d'occupation devraient donc être fixés par le système. Mais considérons plus particulièrement une surface vicinale Si(001) dont les différentes terrasses sont alternativement reconstruites en domaines  $(1 \times 2)$  et  $(2 \times 1)$  (voir 1<sup>ère</sup> partie figure 3.11). Dans ce cas, la période est fixée par la désorientation de la facette (et donc par la cristallographie) et seule la proportion relative des deux domaines est un paramètre libre. Une expérience importante illustrant ce fait [6, 7] consiste à mesurer par RHEED la proportion relative des domaines  $(2 \times 1)$  et  $(1 \times 2)$  en fonction d'une contrainte extérieure (obtenue en appliquant un moment de flexion sur l'échantillon). Pour une contrainte nulle les deux domaines sont équiprobables ( $\theta = 0,5$ ), mais une contrainte positive ou négative favorise l'un des deux domaines (figure 1.6) [6, 7].

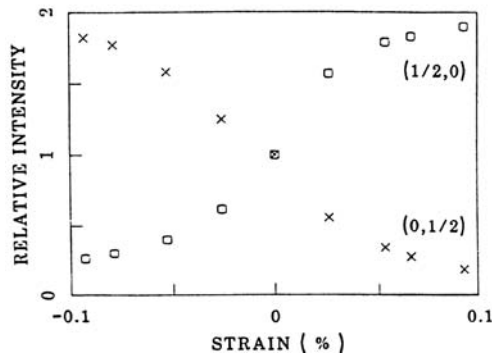


FIG. 1.6 – Proportions relatives des domaines  $(1 \times 2)$  et  $(2 \times 1)$  en fonction de la contrainte extérieure appliquée (d'après [6]).

La formalisation analytique du problème est relativement simple, il faut ajouter à l'énergie du système l'énergie élastique volumique ( $\varepsilon\theta\Delta\tilde{s}/2$ ) emmagasinée par le système soumis à une déformation extérieure  $\varepsilon$ , puis chercher la valeur du recouvrement  $\theta$  minimisant l'énergie du système pour  $L$  fixé. Les résultats analytiques ainsi obtenus sont en excellent accord avec les résultats expérimentaux [3, 7].

### 1.2.2.3 Cas du facettage de Au(111)

Un autre exemple expérimental est lié au facettage des faces vicinales. Si en effet l'origine du facettage est généralement due à la diminution possible de l'énergie de surface d'une face instable par l'apparition de deux autres orientations stables (voir première partie, chapitre 1), il apparaît maintenant clairement que la périodicité du facettage est à l'équilibre d'origine élastique. C'est en particulier le cas des faces vicinales (111) de l'or [8, 9], qui se décomposent en formant une structure en toit d'usine formée de facettes  $\{100\}$  et  $\{111\}$ . L'origine de la périodicité du facettage (voir figure 1.7) procède du mécanisme décrit au paragraphe 1.2.1 avec pour des raisons géométriques évidentes  $d = Ltg\beta/(tg\alpha + tg\beta)$  et une force ponctuelle en lisière  $\vec{f} = -(\vec{s}_1 - \vec{s}_2)$ . Ceci revient à remplacer  $\Delta\tilde{s}^2$  dans les expressions précédentes par  $f^2 = \Delta\tilde{s}^2 + 4\tilde{s}_1\tilde{s}_2 \sin^2\left(\frac{\alpha+\beta}{2}\right)$ .

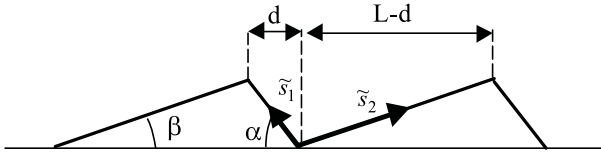


FIG. 1.7 – Définition des angles de facettage. La période est  $L$ .

Sur la figure 1.8 sont reportées les images de facettage obtenues sur les surfaces (4, 5, 5) et (11, 9, 9) d'or [8, 9]. Dans les deux cas la surface se facette en toit d'usine. Cependant, compte tenu de la structure cristallographique de l'or, les marches, et donc les lisières entre facettes, ne sont pas équivalentes selon la direction de désorientation de la face vicinale. Plus précisément, dans un cas on a des microfacettes de type  $\{111\}$  alors que dans l'autre cas on a des microfacettes de type  $\{100\}$  (les microfacettes sont matérialisées par un rectangle et un triangle en haut de la figure 1.8). Les énergies de lisière sont donc différentes selon la direction de la désorientation. Il en résulte d'après la formule (1.2) des périodes de facettage différentes sur les faces (4, 5, 5) et (11, 9, 9).

## 1.3 Vers un modèle à deux dimensions

La formulation précédente n'est *stricto sensu* valable que pour des structures présentant une organisation en domaines unidimensionnels. À deux dimensions, les choses sont plus complexes puisque les structures de surface peuvent former des bandes, comme précédemment, mais également des îlots de formes variées. On peut, lorsque la structure de surface est connue, utiliser un modèle analogue au précédent pour justifier *a posteriori* la stabilité de la structure observée.



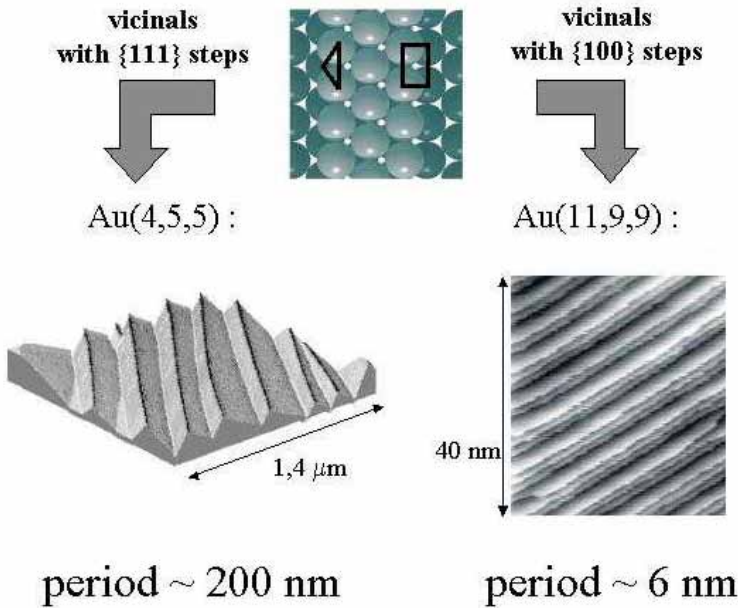


FIG. 1.8 – Les faces vicinales (4,5,5) et (11,9,9) de l'or se facettent. Les marches n'étant pas équivalentes dans les deux cas – marches de type [111] ou marches de type [001] –, les périodicités visualisées par STM ne sont pas équivalentes [10].

C'est ce qui a été fait par Ng *et al.* [11] qui ont ainsi étudié la stabilité relative de bandes ou de gouttes (par une approche légèrement différente de la précédente car, ignorant les contraintes de surface, ils prennent en compte l'énergie d'interaction entre les atomes de surface considérés comme des dipôles élastiques). Leur résultat est présenté sous forme de variation d'énergie avec le taux de couverture pour un réseau de gouttes ou un réseau de bandes (figure 1.9).

Il en résulte qu'à bas taux de couverture un réseau hexagonal de gouttes 2D est plus stable qu'un réseau de bandes (l'énergie par unité de surface du réseau hexagonal de gouttes est plus faible que celle du réseau de bandes). À faible taux de couverture c'est l'inverse.

Les résultats expérimentaux les plus spectaculaires sont sans nul doute ceux obtenus sur le système N/Cu [12, 13]. En fonction du taux de couverture se forment des groupes de quatre îlots 2D, puis des bandes d'îlots et enfin un réseau carré d'îlots (voir figure 1.10). Dans ce cas particulier, l'étude par diffraction de rayons X des déformations élastiques induites par les îlots permettent d'obtenir la valeur de  $\Delta\tilde{s}$ , validant par la même l'interprétation de l'origine élastique de l'auto-organisation.

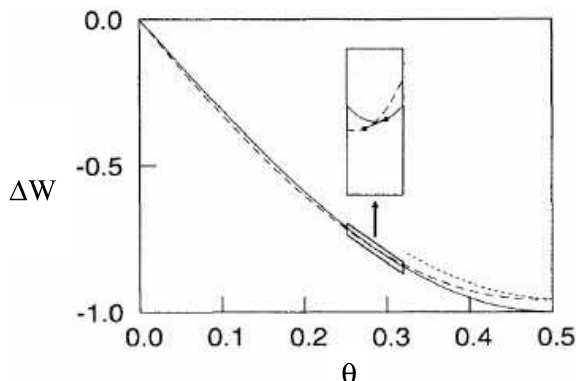


FIG. 1.9 – Variation d'énergie avec le taux de couverture dans le cas de la formation de bandes périodiques (trait plein) et de la formation de gouttes 2D sur un réseau hexagonal (pointillés). Les deux courbes se croisent vers un recouvrement de  $1/3$  [11].

Il est important de noter que certaines surfaces auto-organisées comportent en plus des réseaux de défauts de surface. Un cas particulier, d'intérêt pratique, est celui de l'existence de réseaux linéaires de défauts de surface appelés dislocations de surface. Le moteur de l'apparition de telles dislocations de surface est l'existence d'un désaccord paramétrique important entre la couche de surface et les plans volumiques sous-jacents. Un exemple connu est celui de la surface d'Au(111) dont la reconstruction se traduit par une densité d'atomes plus importante (4 %) en surface qu'en volume. Cette surface se relaxe en formant une structure  $22 \times \sqrt{3}$  formée d'atomes respectivement situés sur des sites cfc ou sur des sites hc. Ces zones, correspondant à des fautes d'empilement, sont séparées par des zones intermédiaires où les atomes ne sont plus en position de sites cristallographiques et que l'on peut donc décrire comme des dislocations de surface.

## 1.4 Utilisation des surfaces auto-organisées en croissance cristalline

Soulignons que puisque le phénomène d'auto-organisation permet de structurer les surfaces cristallines depuis l'échelle atomique jusqu'à l'échelle microscopique (quelques centaines de nm), de tels substrats peuvent alors être utilisés pour organiser une croissance ultérieure. Nous considérerons simplement deux exemples d'illustration.

Dans le premier cas (figure 1.11) [14], la surface de départ est une surface vicinale d'or (788) stable (pas de facettage) présentant un réseau régulier de marches de hauteur monoatomique traversées par des lignes de défauts linéaires (dislocations de surface). Dans un tel cas, une reprise d'épitaxie (ici

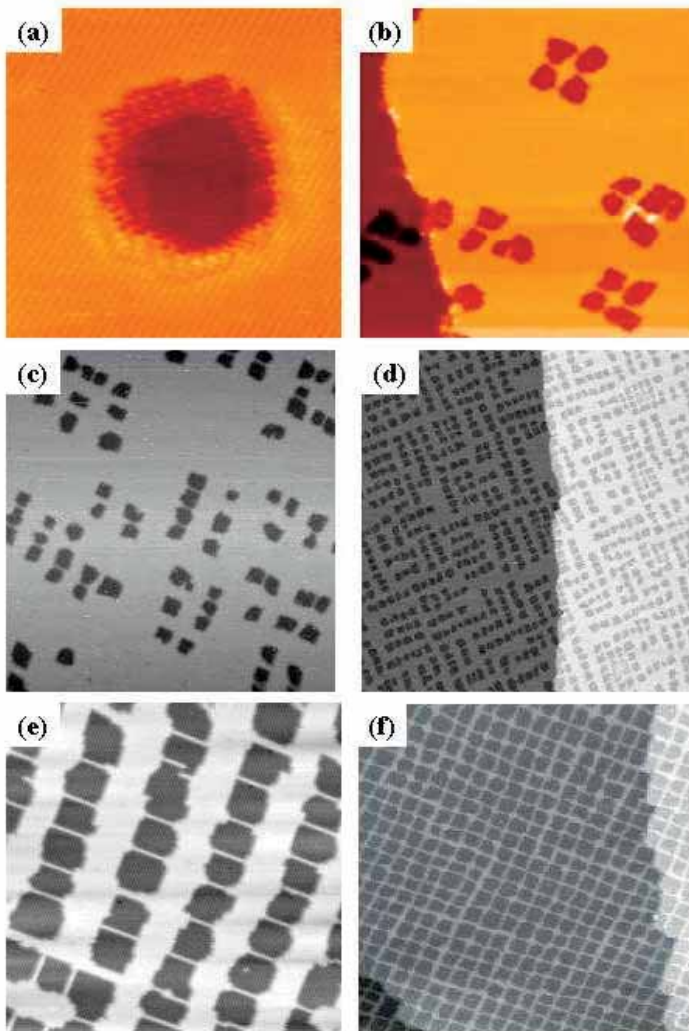


FIG. 1.10 – Variation avec le taux de couverture de la topographie de surface N/Cu001. Un îlot d'azote a des dimensions latérales de l'ordre de 5 nm quel que soit le degré de recouvrement (d'après [10]).

par du cobalt) conduit à un réseau 2D d'îlots ayant pour directions principales les bords de marche et les lignes de dislocation perpendiculaires.

Dans le deuxième cas (figure 1.12), la surface nominale est une surface de cuivre sur laquelle ont été déposés des îlots 2D d'azote (voir figure 1.10). On dépose alors de l'or sur cette surface où se sont préalablement auto-organisés les îlots 2D d'azote [10]. Du fait de la différence de coefficient de collage entre

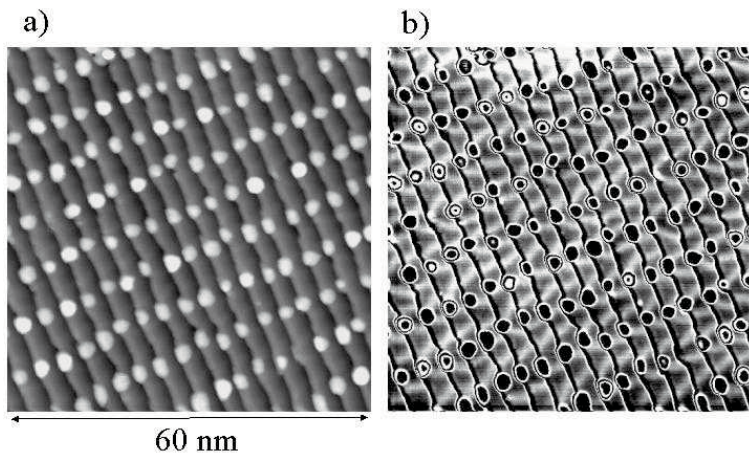


FIG. 1.11 – Co sur Au(788) à 130 K. Les cristaux de taille nanométrique sont organisés spatialement d'après [14] (la taille de l'image est 60 nm × 60 nm).

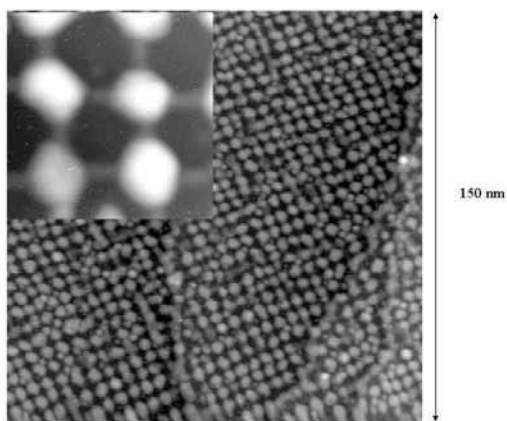


FIG. 1.12 – Croissance d'îlots d'or sur une surface N/Cu(001) (taille de l'image 150 nm × 150 nm) (d'après [15]).

la surface nue (collage parfait) et la surface couverte d'azote (collage nul), les îlots d'or ne se déposent que sur la surface nue du cuivre. Il suffit alors de chauffer l'échantillon de manière à désorber les îlots de cuivre pour obtenir un réseau bidimensionnel d'îlots d'or sur une surface de cuivre (voir figures 1.11 et 1.12).

## Chapitre 2

# La relaxation plastique comme moteur de la croissance organisée

UNE AUTRE APPROCHE POSSIBLE PERMETTANT D'OBTENIR une croissance en îlots organisés est basée sur l'utilisation du champ de contrainte induit par des dislocations d'interface dans un dépôt épitaxié. Nous avons en effet montré que l'épitaxie pseudomorphe d'un dépôt A sur un matériau B n'était possible que pour une épaisseur déposée inférieure à une certaine épaisseur critique. Au-delà de cette épaisseur critique, des dislocations d'interface sont créées afin de relaxer l'énergie élastique emmagasinée. Le réseau de dislocations ainsi formé crée un champ de déformation à la surface du dépôt.

Ainsi est présenté sur la figure 2.1 le champ de déformation calculé (voir [16]) existant dans une couche épitaxiée d'épaisseur suffisamment importante pour qu'un réseau de dislocations interfaciales (ici un réseau carré) se développe.

La nucléation sur un tel réseau nanostructuré est elle-même inhomogène et donne ainsi lieu à la croissance d'îlots formant un réseau lié au réseau de dislocations sous-jacent. L'origine d'une telle organisation (mais on ne peut plus parler au sens strict d'auto-organisation) n'est pas nouvelle mais le fait d'envisager son utilisation de façon systématique pour fabriquer des nanostructures l'est<sup>1</sup>. Sur la figure 2.2 est ainsi reportée l'image de cristaux de Fe obtenus sur un réseau hexagonal de dislocations interfaciales qui s'est développé dans un film de Cu déposé sur une surface de Pt(111) [17, 18].

De telles méthodes de croissance ouvrent de fantastiques potentialités pour obtenir des distributions de boîtes de dimensions nanométriques calibrées en taille et en forme et organisées en réseau 2D nécessaires aux fabricants de composants électroniques, magnétiques et optiques (entre autres). Elles nécessitent cependant une parfaite maîtrise de la physique des surfaces depuis la description thermodynamique (stabilité, facettage. . .) ou atomistique (sites

---

<sup>1</sup>L'origine du réseau de dislocations n'est pas nécessairement due à un désaccord paramétrique. D'autres origines sont possibles.

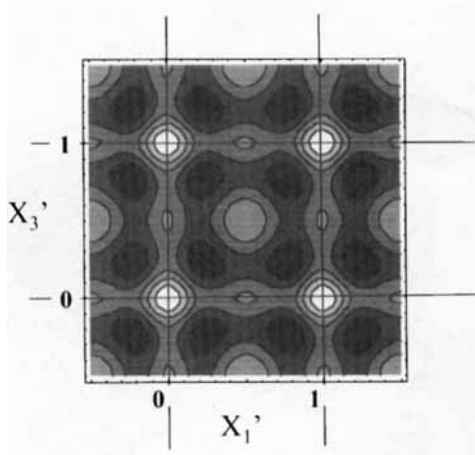


FIG. 2.1 – Cartographie du champ de contrainte calculé par [16] (au sein d'un film déposé sur un substrat étranger) dû à l'introduction d'un réseau carré de dislocations d'interface.

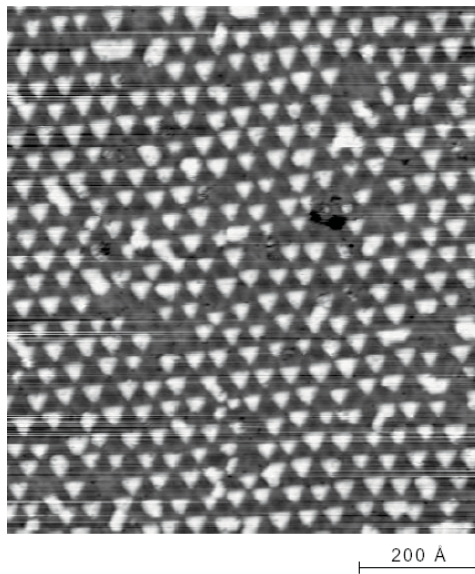


FIG. 2.2 – Réseau d'îlots de fer sur un réseau hexagonal de dislocations développé à l'interface d'un système Cu/Pt(111) (d'après [17]).

d'adsorption) d'une face cristalline en passant par ses propriétés élastiques (contraintes et déformations de surface). Elles nécessitent également une parfaite connaissance des mécanismes élémentaires de dépôt (collage, adsorption,

désorption) ou de croissance (sites préférentiels de nucléation, diffusion de surface, modes de croissance...) complétée par une parfaite maîtrise des techniques d'observation dans l'espace direct (microscopie électronique, STM, AFM) ou dans l'espace réciproque (diffraction des électrons, diffraction des rayons X...). Enfin les propriétés nouvelles de ces surfaces auto-organisées nécessitent souvent, après étude au laboratoire par des techniques classiques, une étude plus poussée à l'aide du rayonnement synchrotron.

## Bibliographie

- [1] I. Prigogine, D. Kondepudi, Thermodynamique : des moteurs thermiques aux structures dissipatives, Odile Jacob, Paris, 1999
- [2] V. Marchenko, JETP **54**, 605 (1981)
- [3] O. Alerhand, D. Vanderbilt, R. Meade, J. Joannopoulos, Phys. Rev. Lett. **61**, 1973 (1988)
- [4] P. Müller, A. Saül, Surf. Sci. Reports **54**, 157 (2004)
- [5] K. Kern, H. Niehus, A. Schatz, P. Zeppenfeld, J. Goerge, G. Comsa, Phys. Rev. Lett. **67**, 855 (1991)
- [6] F. Men, W. Packard, W. Webb, Phys. Rev. Lett. **61**, 2469 (1988)
- [7] M. Webb, F. Men, B. Swartzentruber, R. Kariotis, M. Lagally, Surf. Sci. **242**, 23 (1991)
- [8] V. Repain, J.M. Berroir, B. Croset, S. Rousset, Y. Garreau, V. Etgens, J. Lecoœur, Phys. Rev. Lett. **84**, 53 (2000)
- [9] S. Rousset, V. Repain, G. Baudot, Y. Garreau, J. Lecoœur, J. Phys. Cond. Matt. **15**, S 3363 (2003)
- [10] S. Rousset, V. Repain, G. Baudot, H. Ellmer, Y. Garreau, V. Etgens, J.M. Berroir, B. Croset, M. Sotto, P. Zeppenfeld, J. Ferré, J.P. Jamet, C. Chappert, J. Lecoœur, Mat. Sci. Eng. B **96**, 169 (2002)
- [11] K. Ng, D. Vanderbilt, Phys. Rev. B **52**, 2177 (1995)
- [12] H. Ellmer, V. Repain, S. Rousset, B. Croset, M. Sotto, P. Zeppenfeld, Surf. Sci. **476**, 95 (2001)
- [13] B. Croset, Y. Girard, G. Prévot, M. Sotto, Y. Garreau, R. Pinchaux, M. Sauvage-Simkin, Phys. Rev. Lett. **88**, 56103 (2002)
- [14] V. Repain, G. Baudot, H. Ellmer, S. Rousset, Mat. Sci. Eng. B **96**, 178 (2002)
- [15] H. Ellmer, V. Repain, M. Sotto, S. Rousset, Surf. Sci. **511**, 183 (2002)
- [16] A. Bourret, Surf. Sci. **432**, 37 (1999)
- [17] H. Brune, M. Giovannini, K. Bromann, K. Kern, Nature **394**, 451 (1998)
- [18] H. Brune, Surf. Sci. Reports **31**, 125 (1998)



# Appendice A

## Élasticité

### I. Équations d'équilibre mécanique

Nous avons défini dans le texte le tenseur décrivant les contraintes appliquées sur un parallélépipède de volume  $dx_1 dx_2 dx_3$ . Dans le cas homogène les composantes du tenseur sont  $\sigma_{ij}$ , et dans le cas inhomogène elles s'écrivent :

$$\sigma_{ij} \pm \frac{1}{2} \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_j} dx_j \quad (\text{développement au premier ordre en } dx_j)$$

Considérons que le parallélépipède est à l'équilibre mécanique, c'est-à-dire qu'il n'est soumis à aucune force ni aucun couple (il est donc immobile). L'équilibre des forces dans la direction  $x_3$  par exemple (voir figure A.1) impose que la force

$$\left( \sigma_{33} + \frac{1}{2} \frac{\partial \sigma_{33}}{\partial x_3} dx_3 \right) dx_2 dx_1 + \left( \sigma_{32} + \frac{1}{2} \frac{\partial \sigma_{32}}{\partial x_2} dx_2 \right) dx_3 dx_1 + \left( \sigma_{31} + \frac{1}{2} \frac{\partial \sigma_{31}}{\partial x_1} dx_1 \right) dx_3 dx_2$$

dans la direction  $x_3$  équilibre la force

$$\left( \sigma_{33} - \frac{1}{2} \frac{\partial \sigma_{33}}{\partial x_3} dx_3 \right) dx_2 dx_1 + \left( \sigma_{32} - \frac{1}{2} \frac{\partial \sigma_{32}}{\partial x_2} dx_2 \right) dx_3 dx_1 + \left( \sigma_{31} - \frac{1}{2} \frac{\partial \sigma_{31}}{\partial x_1} dx_1 \right) dx_3 dx_2$$

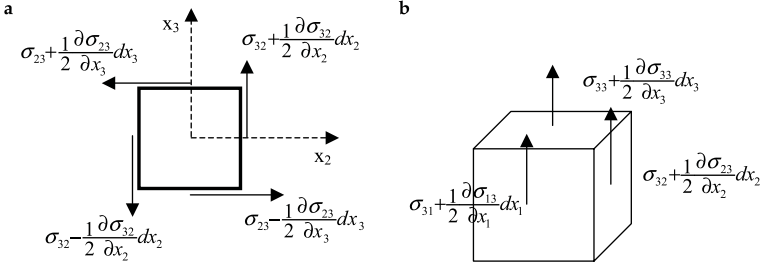


FIG. A.1 – Équilibre mécanique d'un élément de volume parallélépipédique : (a) équilibre des moments parallèles à  $x_1$ . (b) équilibre des forces parallèles à  $x_3$ .

dans la direction opposée. Il en résulte l'équation d'équilibre<sup>1</sup> :

$$\frac{\partial \sigma_{3i}}{\partial x_i} = 0$$

De même l'équilibre des moments autour de  $x_1$  implique que le moment

$$\left( \sigma_{32} + \frac{1}{2} \frac{\partial \sigma_{32}}{\partial x_2} dx_2 \right) dx_1 dx_3 \frac{dx_2}{2} + \left( \sigma_{32} - \frac{1}{2} \frac{\partial \sigma_{32}}{\partial x_2} dx_2 \right) dx_1 dx_3 \frac{dx_2}{2}$$

équilibre le couple

$$\left( \sigma_{23} + \frac{1}{2} \frac{\partial \sigma_{23}}{\partial x_3} dx_3 \right) dx_1 dx_3 \frac{dx_2}{2} + \left( \sigma_{32} - \frac{1}{2} \frac{\partial \sigma_{32}}{\partial x_3} dx_3 \right) dx_1 dx_3 \frac{dx_2}{2}$$

impliquant  $\sigma_{23} = \sigma_{32}$ . Ainsi, généralisant les résultats précédents, on obtient les équations d'équilibre mécanique (voir par exemple [1]) :

$$\begin{cases} \sigma_{ij} = \sigma_{ji} \\ \sum_i \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_j} = f_i \end{cases} \quad (\text{A.1})$$

où  $f_i$  sont les forces par unité de volume exercées sur le parallélépipède élémentaire (dans la démonstration ci-dessus nous avons pris  $f_i = 0$ ).

## II. Définition du tenseur de déformation à 1D

Revenons également sur la définition du tenseur de déformation. Pour cela considérons un cas à une dimension (voir figure A.2). Plus précisément considérons par exemple un fil élastique sur lequel sont repérés les points A

<sup>1</sup>Rappelons que nous utilisons la notation d'Einstein, il faut donc sommer sur les indices répétés.

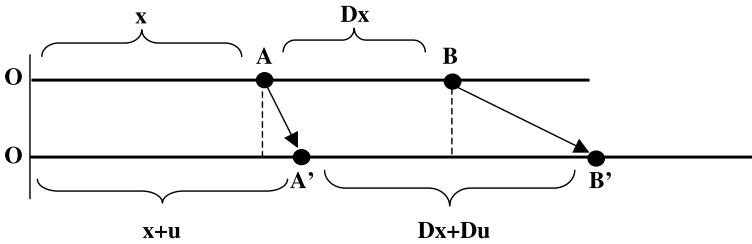


FIG. A.2 – Notations utilisées pour décrire la déformation de  $AB$ .

et  $B$ . Après déformation du fil ces points se sont déplacés en  $A'$  et  $B'$ . On définit la déformation du segment  $AB$  par :

$$E = \frac{A'B' - AB}{AB} = \frac{Du}{Dx}$$

On définira donc la déformation locale au point  $A$  par :

$$e = \lim_{Dx \rightarrow 0} \frac{Du}{Dx} \equiv \frac{du}{dx}$$

Notons que cela revient à écrire la relation linéaire  $du = edx$ . Ceci est facilement généralisable à trois dimensions en définissant les composantes du vecteur déplacement par :

$$du_i = \sum_j e_{ij} dx_j \quad \text{et donc le tenseur de déformation par} \quad e_{ij} = \frac{\partial u_i}{\partial x_j}$$

Il est facile de montrer que les composantes  $e_{ii}$  de ce tenseur de déformation correspondent à la déformation relative d'un élément  $dx_i$  dans la direction  $x_i$  (comme dans le cas unidimensionnel). Les composantes  $e_{ij}$  avec  $i \neq j$  sont liées à l'angle entre les directions  $x_i$  et  $x_j$  après déformation (figure A.3). Plus précisément, après déformation, les directions  $x_i$  et  $x_j$  forment un angle donné par  $\theta \approx \pi/2 - e_{ij}$ .

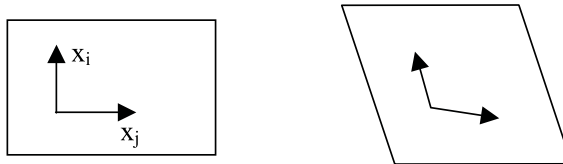


FIG. A.3 – Après déformation les deux directions  $x_i$  et  $x_j$  forment un angle  $\theta \approx \pi/2 - e_{ij}$ .

Cette définition du tenseur de déformation pose problème puisque les composantes  $e_{ij}$  peuvent traduire une simple rotation ! Aussi préfère-t-on définir

un vrai tenseur de déformation  $\varepsilon_{ij}$  en symétrisant le tenseur précédent de la façon suivante :

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right)$$

### III. Lois de Hooke

Notons que pour de petites déformations, le tenseur de contraintes et le tenseur de déformations sont proportionnels (élasticité linéaire), ce que l'on exprime à l'aide de la loi de Hooke faisant intervenir des tenseurs de rang 4 nommés tenseurs de rigidité  $C$  et tenseurs de compliance  $S$  :

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad \text{ou} \quad \varepsilon_{ij} = S_{ijkl} \sigma_{kl} \quad (\text{A.2})$$

La symétrie de ces tenseurs décrivant les propriétés élastiques du matériau dépend de la structure cristallographique du matériau considéré (pour plus de détails, voir l'ouvrage de Nye [2]). Cependant, pour les calculs d'énergie, il est souvent suffisant de considérer le matériau comme étant isotrope. Dans ce cas, les relations de Hooke deviennent (voir par exemple [1]) :

$$\varepsilon_{ik} = \frac{1}{E} \left[ (1 + \nu) \sigma_{ik} - \nu \sum_l \sigma_{ll} \delta_{ik} \right] \quad (\text{A.3})$$

où  $\delta_{ik}$  est le symbole de Kronecker (égal à l'unité pour  $i = k$ , nul sinon) et où apparaissent le module de Young  $E$  et le coefficient de Poisson  $\nu$  du matériau. Cette expression s'écrit sous la forme matricielle (pour un matériau isotrope) :

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} \\ \varepsilon_{yy} \\ \varepsilon_{zz} \\ \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{xz} \\ \varepsilon_{xy} \end{pmatrix} = \frac{1}{E} \begin{bmatrix} 1 & -\nu & -\nu & 0 & 0 & 0 \\ -\nu & 1 & -\nu & 0 & 0 & 0 \\ -\nu & -\nu & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 + \nu & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 + \nu & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 + \nu \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \\ \sigma_{yz} \\ \sigma_{xz} \\ \sigma_{xy} \end{pmatrix}$$

### IV. Élasticité et tenseur de Green

Considérons une force ponctuelle, d'intensité unité, localisée en un point  $r = r_0$  (décrite par une « fonction » de Dirac  $f(r) = \delta(r - r_0)$ ), et supposons que le champ de déplacement induit par cette force soit connu. Il est alors possible de calculer le champ de déplacement dû à toute force de composantes  $F_\alpha(\vec{x})$  sous la forme [3] :

$$u_\alpha(\vec{x}) = \sum_\beta \int D_{\alpha\beta}(\vec{x}, \vec{x}') F_\beta(\vec{x}') d^3 \vec{x}' \quad (\text{A.4})$$

où  $D_{\alpha\beta}$  sont les composantes du tenseur de Green qui n'est rien d'autre que le champ de déplacement associé à la force ponctuelle d'amplitude unité. Les expressions du tenseur de Green sont reportées dans tous les ouvrages d'élasticité (voir par exemple [1] ou [4]). En particulier, le déplacement des points appartenant à la surface libre (perpendiculaire à l'axe  $x_3 = z$ ) d'un solide à la surface duquel s'applique le champ de force de composantes  $F_i$ , s'écrit :

$$\begin{cases} u_x = \frac{1 + \nu}{2\pi E} \frac{1}{r} \left\{ -\frac{1 - 2\nu}{r} x F_z + 2(1 - \nu) F_x + \frac{2\nu}{r^2} x (x F_x + y F_y) \right\} \\ u_y = \frac{1 + \nu}{2\pi E} \frac{1}{r} \left\{ -\frac{1 - 2\nu}{r} y F_z + 2(1 - \nu) F_y + \frac{2\nu}{r^2} y (x F_x + y F_y) \right\} \\ u_z = \frac{1 + \nu}{2\pi E} \frac{1}{r} \left\{ 2(1 - \nu) F_z + (1 - 2\nu) \frac{1}{r} (x F_x + y F_y) \right\} \end{cases}$$

où selon l'usage on a remplacé les indices  $x_1, x_2$  et  $x_3$  par  $x, y$  et  $z$ . L'énergie élastique emmagasinée dans le solide s'écrit sous la forme [3] :

$$\begin{aligned} W^{el} &= \frac{1}{2} \int \vec{F}(\vec{x}) \cdot \vec{u}(\vec{x}) d^3 \vec{x} \\ &= \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \iint F_{\alpha}(\vec{x}) D_{\alpha\beta} F_{\beta}(\vec{x}') d^3 \vec{x} d^3 \vec{x}' \end{aligned} \quad (A.5)$$

Elle s'exprime comme la moitié du travail des forces de surface (la seconde expression est écrite en composante après utilisation de (A.4)). Notons que si pour un processus adiabatique l'énergie élastique est une quantité positive, ce n'est pas le cas lorsque la déformation est spontanée. On parlera dans ce cas d'énergie de relaxation élastique (négative).

Un cas particulièrement important dans le cadre de cet ouvrage est le cas d'une ligne (parallèle à  $Oy$ ) de forces ( $\vec{F}(F_x, 0, 0)$ ) sur une surface (perpendiculaire à l'axe  $Oz$ ) comme schématisé sur la figure A.4.

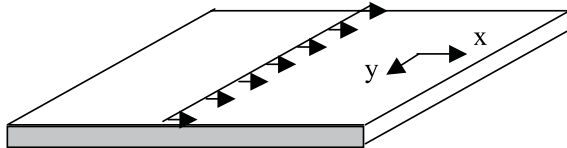


FIG. A.4 – Cas d'une ligne de forces  $\vec{F}(F_x, 0, 0)$  parallèle à l'axe  $y$ .

Dans ce cas, le tenseur de Green puis l'utilisation des lois de Hooke (pour un milieu isotrope) donnent le champ de déformation sous la forme d'une simple intégrale :

$$\begin{cases} \varepsilon_{xx}(xz = 0) = -\frac{2(1 - \nu)^2}{\pi E} \int \frac{F_x}{x - x'} dx' \\ \varepsilon_{yy}(x, z = 0) = \varepsilon_{zz}(z = 0) = 0 \end{cases} \quad (A.6)$$

Il est important de noter que seule la composante  $F_x$  joue et que pour des raisons de symétrie seule la composante  $\varepsilon_{xx}$  est non nulle.

## V. Description élastique d'une marche cristalline sur la surface d'un solide non contraint

Une marche cristalline (hauteur  $h$ ) rompant la symétrie de translation du réseau induit des déplacements atomiques de part et d'autre de la marche. On peut imaginer une expérience de pensée dans laquelle on applique sur la marche des forces ponctuelles  $\vec{\sigma}_1$  et  $\vec{\sigma}_2$  empêchant toute relaxation élastique de bord de marche (voir figure A.5). La distribution de forces exercées sur cette surface peut s'écrire

$$\vec{F}(\vec{x}) = \vec{\sigma}_1 \delta(x_1 + a) \delta(x_3 - h) + \vec{\sigma}_2 \delta(x_1) \delta(x_3)$$

où  $\delta(x)$  est la « fonction » de Dirac. Compte tenu de la dimension infinie de la marche dans la direction  $y$ , et donc de l'impossibilité de relaxation dans cette direction, la distribution de force doit s'écrire  $\vec{F}(F_x, 0, F_z)$  avec donc deux composantes (perpendiculaires au bord de marche), l'une dans le plan de la surface, l'autre perpendiculaire à la surface.

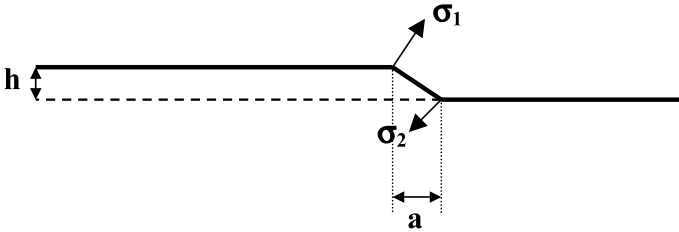


FIG. A.5 – Couple de forces en bordure de marche (marche parallèle à la direction  $\vec{x}_2$ ).

Le champ de déformation due à la présence de la marche peut donc formellement être calculé en appliquant sur une surface supposée plane une ligne de forces de signe opposé  $\vec{F} = -\vec{F}'$ .

La région dans laquelle se trouve la marche étant étroite, on peut effectuer un développement limité de la distribution de force pour  $a$  et  $h$  petits devant  $x$ , soit

$$\vec{F}(\vec{x}) \approx (\vec{\sigma}_1 + \vec{\sigma}_2) \delta(x_1) \delta(x_3) + \vec{\sigma}_1 \left[ -a \delta(x_3) \frac{\partial \delta(x_1)}{\partial x_1} + h \delta(x_1) \frac{\partial \delta(x_3)}{\partial x_3} \right]$$

Cependant, puisqu'à l'équilibre mécanique la surface n'est soumise à aucun mouvement, les forces à appliquer pour décrire le champ de déplacement ne

peuvent pas être de vraies forces ; de ce fait le premier terme du développement précédent doit être identiquement nul. Par ailleurs, il est intéressant de noter que puisque la marche sépare la surface en deux terrasses identiques caractérisées par la composante  $\tilde{s}_{11}$  du tenseur de contraintes de surface ; le moment du couple exercé par les forces locales  $\vec{\sigma}'_1$  et  $\vec{\sigma}'_2$  doit équilibrer le moment  $\tilde{s}_{11}h\vec{x}_2$ .

Afin d'utiliser le tenseur de Green pour calculer les déplacements induits par la marche dans le substrat sous-jacent, nous allons modéliser la surface possédant une marche par une surface plane sur laquelle vont s'exercer deux forces locales  $\vec{\sigma}'_1$  et  $\vec{\sigma}'_2$  (voir figure A.6<sup>2</sup>).

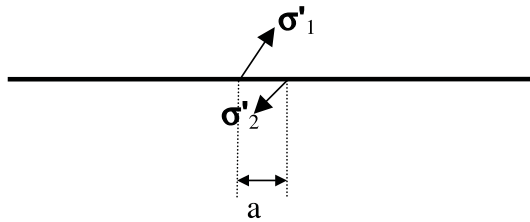


FIG. A.6 – Modélisation élastique d’une surface possédant une marche.

Procédant comme précédemment, la distribution de forces ainsi décrite peut s’écrire sous la forme :

$$\vec{F}'(\vec{x}) \approx (\vec{\sigma}'_1 + \vec{\sigma}'_2) \delta(\vec{x}_1) \delta(\vec{x}_3) - \vec{\sigma}'_1 a \frac{\partial \delta(x_1)}{\partial x_1} \delta(x_3)$$

Cette distribution de forces  $\vec{F}'(\vec{x})$  devant posséder les mêmes propriétés mécaniques que la distribution réelle  $\vec{F}(\vec{x})$ , son premier terme doit être nul (équilibre mécanique) et le deuxième terme doit restaurer le moment  $\tilde{s}_{11}h\vec{x}_2$ . On arrive ainsi au résultat suivant selon lequel la distribution de forces modélisant la marche cristalline peut être écrite sous la forme de dipôles de force :

$$F_i(\vec{x}) = A_i \frac{\partial \delta(\vec{x})}{\partial x_i} \vec{x}_i \delta(\vec{x}_3)$$

localisés sur la marche [5] où l’amplitude  $A_i$  a donc les dimensions d’un moment. Notons plus précisément que dans le cadre de ce modèle  $A_3 = -h\tilde{s}_{11}$ . (Pour une discussion plus complète, voir les travaux originaux de [5, 6] et l’article de revue [7].)

Ainsi dans le cas d’une marche sur un cristal non contraint, les formules précédentes permettent de calculer facilement le champ de déformation induit par la marche cristalline. On trouve aisément par application du formalisme

<sup>2</sup>Notons que d’autres modélisations ont été décrites dans la littérature, elles sont discutées dans [7].

de Green :

$$u_\alpha(x, z = 0) = -2 \frac{1 - \nu^2}{\pi E} \frac{A_\alpha}{x} \quad \text{avec} \quad \alpha = x, z \quad (\text{A.7})$$

Dans le cas d'une surface vicinale, les champs de déplacement dus à chaque marche se recouvrent, conduisant à une interaction entre marches. En écrivant l'énergie d'interaction entre deux défauts 1 et 2 (décrits par les forces  $\vec{F}^i(\vec{x})$  donnant les déplacements  $\vec{u}^i(\vec{x})$  avec  $i = 1$  ou  $2$ ) sous la forme :

$$W^{\text{int}} = \frac{1}{2} \int F_\alpha^1(\vec{x}) u_\alpha^2(\vec{x}) d^3\vec{x} + \frac{1}{2} \int F_\alpha^2(\vec{x}) u_\alpha^1(\vec{x}) d^3\vec{x}, \quad (\text{A.8})$$

on obtient aisément une énergie d'interaction entre deux marches parallèles distantes de  $d$  sous la forme :

$$W^{\text{int}} = 2 \frac{1 - \nu^2}{\pi E} \frac{1}{d^2} [A_x^2 \pm A_z^2] \quad (\text{A.9})$$

avec le signe positif lorsque les deux marches sont de même nature (descendantes ou montantes) et le signe négatif pour des marches de nature différente (l'une montante, l'autre descendante). Il est important de noter que pour deux marches de même nature, l'énergie d'interaction diminue lorsque la distance entre marches augmente. En d'autres termes, les marches se repoussent (pour une revue voir [7]).

## VI. Description élastique de la lisière entre deux domaines

À la lisière entre deux domaines caractérisés par des contraintes de surface différentes  $\tilde{s}_1$  et  $\tilde{s}_2$  existe une force ponctuelle (par unité de longueur) d'amplitude  $\Delta\tilde{s} = \tilde{s}_1 - \tilde{s}_2$  que l'on peut donc écrire sous la forme :

$$Fx(\vec{x}) = \Delta\tilde{s}\delta(\vec{x}) \quad (\text{A.10})$$

Les formules précédentes (A.4) permettent de calculer facilement la composante horizontale du champ de déformation de surface (la seule utile pour calculer l'énergie élastique emmagasinée) :

$$u_x(x, z = 0) = 2 \frac{1 - \nu^2}{E} (\Delta\tilde{s})^2 \ln\left(\frac{x}{a}\right) \quad (\text{A.11})$$

où  $a$  est une dimension atomique introduite pour éviter une divergence locale (en fait on calcule donc le déplacement à partir d'une distance atomique  $a$  du bord de marche, la force ponctuelle donnant une divergence sans signification physique à son point d'application). Dans le cas de deux lisières parallèles de longueur infinie séparées par une distance  $L$ , on trouve alors l'énergie d'interaction élastique sous la forme [5, 8] :

$$W_{\text{elast}} = \frac{2(1 - \nu^2)}{\pi E} \frac{\Delta\tilde{s}^2}{L} \ln \frac{L}{2a} \quad (\text{A.12})$$



Dans le cas d'un réseau périodique de lisières, on trouve [5, 8] l'énergie élastique par longueur de lisière :

$$W_{\text{elast}} = \frac{2(1-\nu^2)}{\pi E} \frac{\Delta\tilde{s}^2}{L} \ln \frac{L}{2\pi a} \quad (\text{A.13})$$

## VII. Description élastique de marches sur la surface d'un solide contraint

Dans le cas d'un solide contraint (par exemple un solide en épitaxie cohérente sur un substrat étranger), il est facile de se convaincre par un simple dessin qu'il existe une discontinuité de contrainte  $\sigma h$  à la lisière ( $\sigma$  représente la contrainte d'épitaxie,  $h$  la hauteur de la marche). De ce fait, aux forces dipolaires décrites en III s'ajoute un monopole élastique analogue à (A.10) sous la forme :

$$F_i(\vec{x}) = \sigma h \delta(\vec{x}) \quad (\text{A.14})$$

Généralement la contribution du dipôle peut être négligée devant celle du monopole. Les résultats de IV sont alors valables en remplaçant  $\Delta\tilde{s}$  par  $\sigma h$ .

## VIII. Cas particulier des domaines de surface

Dans le cas d'une distribution de forces du type (voir figure 1.3) :

$$F_x = \Delta\tilde{s} \sum_n [\delta(x + nL + d/2) - \delta(x + nL - d/2)]$$

l'utilisation du tenseur de Green donne la composante horizontale du déplacement<sup>3</sup> :

$$u_x(x, z = 0) = \frac{2(1-\nu^2)}{\pi E} \Delta\tilde{s} \ln \left[ \frac{\sin\left(\frac{\pi}{L}(x - d/2)\right)}{\sin\left(\frac{\pi}{L}(x + d/2)\right)} \right]$$

d'où l'énergie élastique :

$$W^{\text{elast}} = \frac{1-\nu^2}{\pi E} \Delta\tilde{s}^2 \ln \left( \frac{L}{2\pi a} \sin \pi\theta \right) \quad \text{avec} \quad \theta = d/L$$

---

<sup>3</sup>On utilise pour cela la relation :

$$\ln \prod_{n=1}^{\infty} \frac{1 - [(x - d/2)/nL]^2}{1 - [(x + d/2)/nL]^2} = \ln \frac{[\sin \pi(x - d/2)/nL][\pi(x - d/2)/nL]}{[\sin \pi(x + d/2)/nL][\pi(x + d/2)/nL]}$$

## Bibliographie

- [1] L. Landau, E. Lifshitz, *Theory of elasticity*, Oxford Pergamon, 1970
- [2] J. Nye, *Physical properties of crystals*, Oxford, University Press, 1985
- [3] A. Maradudin, R. Wallis, *Surf. Sci.* **91**, 423 (1980)
- [4] A. Love, *A treatise on the mathematical theory of elasticity*, New York Dover Publication, 1972
- [5] V. Marchenko, A. Parshin, *JETP* **52**, 129 (1980)
- [6] A. Andreev, Y. Kosevitch, *JETP* **54**, 761 (1981)
- [7] P. Müller, A. Saul, *Surf. Sci. Reports* **54**, 157 (2004)
- [8] O. Alerhand, D. Vanderbilt, R. Meade, J. Joannopoulos, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 1973 (1988)

# Appendice B

## Règle d'or de Fermi

Soit un système décrit par un potentiel  $H = H_0 + H_{\text{int}}(t)$  où  $H_{\text{int}}(t) \ll H_0$ . Nous cherchons à définir la probabilité de transition du système d'un état initial vers un état final. Supposons qu'avant de recevoir le rayonnement le système de particules est décrit par une base de fonction d'onde  $\varphi_n(\vec{r}, t)$ . Lorsque la perturbation dépendante du temps est appliquée, l'état du système peut être défini comme une combinaison linéaire de ces états :

$$\psi(\vec{r}, t) = \sum_n c_n(t) \varphi_n(\vec{r}, t) = \sum_n c_n(t) \varphi_n(\vec{r}) \exp\left(i \frac{E_n}{\hbar} t\right) \quad (\text{B.1})$$

et cette fonction d'onde doit vérifier l'équation de Schrödinger :

$$H\psi(\vec{r}, t) = [H_0 + H_{\text{int}}(t)] \psi(\vec{r}, t) = i\hbar \frac{d\psi(\vec{r}, t)}{dt}$$

Les fonctions d'onde  $\varphi_n(\vec{r}, t)$  vérifient quant à elles l'équation de Schrödinger pour  $H_{\text{int}} = 0$ . Comme l'hamiltonien du système avant perturbation  $H_0$  ne dépend pas du temps, on peut séparer les variables dans la fonction d'onde, à savoir :

$$|\varphi_n(\vec{r}, t)\rangle = |n\rangle \exp\left(i \frac{E_n}{\hbar} t\right) \quad (\text{B.2})$$

En introduisant cette expression dans l'équation de Schrödinger, on trouve :

$$\sum_n c_n(t) H_{\text{int}}(t) |n\rangle e^{-it \frac{E_n}{\hbar}} = i\hbar \sum_n \frac{dc_n(t)}{dt} |\varphi_n\rangle$$

En appliquant  $\langle \varphi_m |$  de chaque côté, on obtient :

$$\frac{dc_m(t)}{dt} = -\frac{i}{\hbar} \sum_n c_n(t) \langle m | H_{\text{int}}(t) | n \rangle e^{i\omega_{mn}t} \quad \text{avec} \quad \omega_{mn} = (E_m - E_n)/\hbar$$

Supposons qu'à  $t = 0$ , le système soit dans un état donné  $\varphi_n$ . Dans ce cas tous les  $c_i(0)$  sont nuls sauf  $c_n(0) = 1$ . Dans le cas d'un hamiltonien d'interaction faible (perturbation), on peut développer au premier ordre et l'équation précédente devient, pour  $m \neq n$  :

$$\frac{dc_m(t)}{dt} \approx -\frac{i}{\hbar} \langle m | H_{\text{int}}(t) | n \rangle e^{i\omega_{mn}t}$$

d'où

$$c_m(t) \approx \frac{1}{i\hbar} \int_0^t \langle m | H_{\text{int}}(t) | n \rangle e^{i\omega_{mn}t} dt$$

La probabilité  $\varpi_{nm}(t)$  de trouver le système dans l'état  $\varphi_m$  s'écrit alors :

$$\varpi_{nm}(t) = |\langle \varphi_m | \psi(\vec{r}, t) \rangle|^2 = |c_m(t)|^2 \approx \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t \langle m | H_{\text{int}}(t) | n \rangle e^{i\omega_{mn}t} dt \right|^2$$

Dans le cas d'un hamiltonien d'interaction indépendant du temps, on trouve aisément :

$$\varpi_{nm}(t) = \frac{1}{\hbar^2} |\langle m | H_{\text{int}} | n \rangle|^2 \left( \frac{\sin \omega_{mn}t/2}{\omega_{mn}/2} \right)^2$$

On tombe là sur un problème de taille car cette probabilité de transition dépend du temps. Nous allons donc, comme l'avait suggéré Bohr, considérer la probabilité de transition par unité de temps, qui est bien indépendante du temps pour des temps longs. En effet<sup>1</sup> :

$$\begin{aligned} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\varpi_{mn}}{t} &= \frac{1}{\hbar^2} |\langle m | H_{\text{int}} | n \rangle|^2 \lim_{t \rightarrow \infty} 2 \frac{\sin^2(\omega_{mn}t/2)}{\omega_{mn}^2 t/2} \\ &= \frac{2}{\hbar^2} |\langle m | H_{\text{int}} | n \rangle|^2 \pi \delta(\omega_{mn}) \end{aligned}$$

ce qui constitue la règle d'or de Fermi qui donne la probabilité de transition par unité de temps  $W$  d'un état discret initial  $|i\rangle$  vers un état discret final  $|f\rangle$  comme :

$$W_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar^2} |\langle f | H_{\text{int}} | i \rangle|^2 \delta(\omega_{fi})$$

On peut également montrer que cette règle d'or devient pour une transition d'un état discret initial vers un continuum d'états finals de densité d'état  $\rho(E_F)$  :

$$W_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} \rho(E_F) |\langle f | H_{\text{int}} | i \rangle|^2$$

---

<sup>1</sup>En sachant que  $\lim_{x \rightarrow \infty} \frac{\sin^2(\lambda x)}{\lambda^2 x} = \pi \delta(\lambda)$ .

Dans le cas de l'interaction dipolaire, l'hamiltonien d'interaction apparaît dans le cadre de l'approximation dipolaire comme une perturbation sinusoïdale en temps *via* le champ de la forme :

$$H_{\text{int}}(t) = \alpha e^{-i\omega t} + \alpha^+ e^{+i\omega t}$$

La probabilité  $\varpi_{nm}(t)$  de trouver le système dans l'état  $\varphi_m$  s'écrit alors :

$$\varpi_{nm}(t) = |\langle \varphi_m | \psi(\vec{r}, t) \rangle|^2 = |c_m(t)|^2 \approx \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t \langle m | H_{\text{int}}(t) | n \rangle e^{i\omega_{mn}t} dt \right|^2$$

Soit avec  $|\psi\rangle$  donné par (B.1) et (B.2)

$$\langle m | \psi \rangle = \frac{e^{E_m t / i\hbar}}{i\hbar} \left[ \langle m | \alpha | n \rangle \frac{e^{i(\omega_{mn} - \omega)t} - 1}{i(\omega_{mn} - \omega)} + \langle m | \alpha^+ | n \rangle \frac{e^{i(\omega_{mn} + \omega)t} - 1}{i(\omega_{mn} + \omega)} \right]$$

Au premier ordre, la règle d'or de Fermi devient :

$$W_{i \rightarrow f} \approx \frac{2\pi}{\hbar^2} \left\{ |\langle f | \alpha | i \rangle|^2 \delta(\omega_{fi} - \omega) + |\langle f | \alpha^+ | i \rangle|^2 \delta(\omega_{fi} + \omega) \right\}$$

Pour l'interaction dipolaire qui nous intéresse,  $\hbar\omega$  est l'énergie du photon et :

$$\begin{aligned} \alpha &= a_k \quad \text{est l'opérateur annihilation d'un photon : } E_f - E_i = \hbar\omega \\ \alpha^+ &= a_k^+ \quad \text{est l'opérateur création d'un photon : } E_i - E_f = \hbar\omega \end{aligned}$$

Ainsi, le premier terme de la règle d'or de Fermi correspond à l'absorption d'un photon, et le second à la création d'un photon. Pour les phénomènes d'absorption, c'est évidemment le premier terme qui nous intéresse. Dans le cas de la diffusion, les deux termes interviennent.



# Appendice C

## Méthode des phases

Notre objectif est de montrer que la phase d'une onde change à chaque barrière de potentiel rencontrée. Ainsi, en examinant le chemin d'une onde électronique selon le potentiel dans l'espace, on peut déterminer la phase de l'onde à la sortie. Pour cela, nous allons faire une hypothèse supplémentaire forte sur le potentiel mais qui n'enlèvera rien à la généralité des résultats. Considérons le potentiel suivant :

$$\begin{cases} r < b & V(r) = -V_0 \\ r > b & V(r) = 0 \end{cases}$$

Étant donné la symétrie sphérique, on peut séparer les variables  $r$  et  $\theta, \varphi$  dans l'équation de Schrödinger indépendante du temps et les fonctions d'onde s'écrivent alors sous la forme générale :

$$\Psi(\vec{r}) = R_{k,l}(r) Y_l^m(\theta, \varphi)$$

où  $R$  et  $Y$  sont les fonctions radiales et angulaires de la fonction d'onde. Remarquons que nous nous intéressons ici aux solutions en  $Y_l^0$  qui ne dépendent que de  $\theta$  (et pas de  $\varphi$ ), ce qui est logique pour un problème à symétrie sphérique. Ajoutons de plus que le choix des axes  $x, y, z$  et donc des coordonnées  $r, \theta, \varphi$  est arbitraire. Par conséquent, il est communément admis de choisir l'axe  $Oz$  selon la direction du champ électrique  $\vec{\varepsilon}$  du photon incident (on pourrait choisir une autre convention). La partie radiale doit vérifier l'équation :

$$\left[ \frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} - \frac{l(l+1)}{r^2} + k^2 \right] R_l(r) = 0 \quad \text{avec} \quad k = \sqrt{2m(E-V)}/\hbar \quad (\text{C.1})$$

La solution générale de cette équation est une combinaison linéaire des fonctions de Bessel et Neumann sphériques :

$$R_{k,l}(r) = A j_l(kr) + B n_l(kr) \quad (\text{C.2})$$

L'approximation Muffin-Tin consiste de plus à considérer un potentiel égal à zéro pour une valeur finie de  $r > b$ . Il y a donc deux régions à considérer : la zone autour de l'atome absorbeur ou  $r < b$ , et la zone où l'électron se propage  $z > b$ . Pour la zone près du noyau ( $r < b$ ), la fonction  $R_1(r)$  n'est finie que si  $B = 0$  ( $n_1(x)$  n'est pas finie en  $r = 0$ ). En revanche, pour  $r > b$ , les deux solutions en  $j(kr)$  et  $n(kr)$  sont possibles. Nous allons également ne considérer que les fonctions pour  $l = 1$  (iii). On aura donc les solutions suivantes :

$$\begin{cases} r < b & \Psi(\vec{r}) = R_{\rho,1} = A j_1(\rho r) Y_1^0(\theta) \\ r > b & \Psi(\vec{r}) = R_{k,1} = [B j_1(kr) + C n_1(kr)] Y_1^0(\theta) \end{cases}$$

avec

$$\begin{cases} \rho = \sqrt{2m(E + V_0)}/\hbar \\ k = \sqrt{2mE}/\hbar \end{cases} \quad (\text{C.3})$$

On remarquera que l'énergie de l'électron est fixée par le photon incident tel que  $E + V_0 = h\nu$ , et on a bien un électron qui se propage vers le voisin avec une énergie cinétique  $E = h\nu - V_0$ . Les conditions de continuité en  $r = b$  de  $\psi$  et  $\psi'$ , associées à l'hypothèse des grandes valeurs de  $k$  permettent d'écrire :

$$\begin{cases} r < b & R_{1,\rho}(\vec{r}) = -A \frac{\cos \rho r}{\rho r} \\ r > b & R_{1,k}(\vec{r}) = -D \frac{\cos(kr + \delta_1)}{kr} \end{cases}$$

car pour  $x$  grand

$$\begin{cases} j_1(x) = \frac{\sin x}{x^2} - \frac{\cos x}{x} \approx \frac{-\cos x}{x} \\ n_1(x) = -\frac{\cos x}{x^2} - \frac{\sin x}{x} \approx \frac{-\sin x}{x} \end{cases} \quad (\text{C.4})$$

On remarque ainsi que la présence du potentiel provoque un déphasage  $\delta_1$  de l'onde incidente. Ce résultat tout à fait général constitue la base de la méthode des phases.



# Appendice D

## Calculs des amplitudes en EXAFS

Dans un premier temps, examinons l'onde sortante de l'atome absorbeur. En prenant la forme de potentiel définie dans l'appendice précédent, nous remarquons tout d'abord que la solution pour  $r > b$  est une onde stationnaire puisqu'elle contient une onde sortante en  $\exp i(kr + \delta_1)/kr$  et une onde réfléchie en  $\exp -i(kr + \delta_1)/kr$ , ces deux ondes étant solutions de l'équation de Schrödinger. À ce stade, il est donc plus simple pour la compréhension physique de travailler avec des fonctions complexes en  $(\exp ikr)/kr$  et  $(\exp -ikr)/kr$  qui seront clairement identifiables. Nous noterons qu'une convention est très souvent utilisée dans les ouvrages de mécanique quantique traitant de ce genre de problème, à savoir que tout le déphasage est reporté sur l'onde sortante, faisant apparaître un terme en  $\exp(2i\delta)$ . Comme les fonctions d'onde peuvent s'écrire à un facteur de phase près, on peut choisir n'importe quelle convention. Dans ce cas, l'onde entrante n'est pas déphasée. Pour un potentiel central constant ou nul pour  $r > b$ , la solution générale est du type :

$$R_{k,l}(r) = (\text{onde sortante}) e^{2i\delta} + (\text{onde entrante}) = h_l(kr) e^{2i\delta} + h_l^*(kr) \quad (\text{D.1})$$

où  $h_l(kr)$  sont les fonctions de Neumann, qui s'écrivent :

$$h_l(r) = j_l(kr) + in_l(kr) \xrightarrow{kr \text{ grand}} \frac{e^{ikr}}{kr} e^{-i(l+1)\pi/2} \quad (\text{D.2})$$

Les règles de sélection nous imposent de n'examiner que les solutions en  $l = 1$  à savoir :

$$f_0(r > b) = R_{1,k}(r) Y_1^0(r) = -\frac{\exp i(kr + 2\delta_1)}{2kr} Y_1^0(\theta) \quad (\text{D.3})$$

L'hypothèse du petit atome nous permet de dire que cette onde est pratiquement plane lorsqu'elle arrive sur l'atome voisin en  $R$  et peut donc s'écrire :

$$f_0(r \approx R) = -\frac{\exp i(kR + 2\delta_1)}{2kR} Y_1^0(\theta_R) \exp ikr \quad \text{pour } r \text{ proche de } R \quad (\text{D.4})$$

$\theta_R$  étant l'angle entre  $\vec{\varepsilon}$  et  $\vec{R}$ . Or la diffusion d'une onde plane donne lieu à une onde plane qui continue à se propager après le diffuseur plus une onde sphérique centrée sur le diffuseur, à savoir :

$$f_{\text{diff}}(r) = I \left( \exp \left( i\vec{k}\vec{r} \right) + F(\alpha) \frac{\exp(ikr)}{kr} \right) \quad \text{si l'atome diffuseur est en } R = 0 \quad (\text{D.5})$$

où  $I$  est l'amplitude de l'onde incidente et  $F(\alpha)$  est un nombre complexe qui représente l'amplitude de diffusion dans la direction  $\alpha$ . Pour notre problème, l'onde plane qui diffuse après l'atome diffuseur ne nous intéresse pas. Donc seule l'onde sphérique centrée en  $r = R$  et se propageant vers l'atome absorbeur ( $\alpha = \pi$ ) doit être prise en compte, d'où :

$$f(r) = f_0(r) + \partial f(r)$$

avec

$$\partial f(r) = -\frac{\exp i(kR + 2\delta_1)}{2kR} Y_1^0(\theta_R) F(\pi) \frac{\exp ik \left| \vec{r} - \vec{R} \right|}{\left| \vec{r} - \vec{R} \right|} \quad (\text{D.6})$$

Cette solution n'est valable que dans la zone à potentiel nul autour de l'atome diffuseur. Rappelons que nous nous intéressons au calcul de la rétrodiffusion de cette onde par le potentiel de l'atome absorbeur afin d'obtenir l'onde rétrodiffusée en  $r = 0$ . C'est là que les choses se compliquent sérieusement. À ce stade, une astuce permet d'écrire cette onde rétrodiffusée en fonction de l'onde sortante en  $r = 0$ . Il s'agit pour cela de développer en harmonique sphérique le terme :

$$\frac{\exp ik \left| \vec{r} - \vec{R} \right|}{\left| \vec{r} - \vec{R} \right|} = 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l i^l j_l(kr) h_l(kR) Y_l^{m*}(\theta_r) Y_l^m(\theta_R) \quad \text{pour } r < R \quad (\text{D.7})$$

en ne gardant que le terme en  $l = 1$  et  $m = 0$  en raison des règles de sélection qui résultent de l'opérateur dipolaire électrique.  $\theta_k$  et  $\theta_r$  représentent les angles entre  $\vec{R}$  et  $\vec{\varepsilon}$  d'une part, et  $\vec{r}$  et  $\vec{\varepsilon}$  d'autre part. L'onde diffusée au voisinage de l'atome central avant diffusion peut s'écrire sous la forme :

$$\begin{aligned} \partial f(r)_{r \rightarrow b^+} &= -4\pi i \frac{\exp i(2kr + 2\delta_1)}{2kR^2} Y_1^{0*}(\theta_r) [Y_1^0(\theta_R)]^2 F(\pi) j_1(kr) \\ &= A j_1(kr) Y_1^{0*}(\theta_r) \end{aligned} \quad (\text{D.8})$$

Ainsi, comme :

$$Y_1^0(\theta) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta = Y_1^{0*} \quad \text{et} \quad j_1(kr) \xrightarrow[k \text{ grand}]{} \frac{\cos(kr)}{kr} \quad (\text{D.9})$$

On voit ainsi apparaître la fonction d'onde solution de notre problème de diffusion initial  $Y_1^0(\theta) \cos(kr)/kr$ . Cette onde est le résultat de la diffusion d'une onde en  $r < b$  et d'amplitude  $A$  comme (on ne compte pas le déphasage  $\delta_1$  attribué à l'onde sortante) :

$$A_{j_1}(qr) Y_1^0 = A f_0(r) \quad (\text{D.10})$$

on obtient pour  $r = 0$  :

$$\partial f(0) = -\frac{3}{2} i F(\pi) \cos^2 \theta \frac{\exp i(2kR + 2\delta_1)}{kR^2} f(0) \quad (\text{D.11})$$

et finalement l'absorption relative pour un voisin situé en  $r = R$  :

$$\chi(k) = -3 (\cos^2 \theta) \frac{|F(\pi)|}{kR^2} \sin [2kR + 2\delta_1 + \phi(\pi)] \quad \text{où} \quad \phi(\pi) = \arg F(\pi) \quad (\text{D.12})$$



# Appendice E

## Surfaces quasi-cristallines

Le cas des surfaces de quasi-cristaux est complexe puisque du fait de l'inexistence de périodicité, se pose tout simplement le problème de la définition et de la description d'une surface quasi-cristalline. Soulignons simplement les faits importants suivants :

### I. Définition de l'énergie de surface

Nous avons vu (voir exercice IX de la partie 1) que l'existence de plans cristallins n'est pas nécessaire pour définir une énergie de surface. Plus précisément, en utilisant le modèle d'Herring, il est possible d'écrire l'énergie de surface sous la forme :

$$\gamma(\vec{n}) = \frac{1}{\Omega} \sum_{i=1}^p \Phi(\vec{b}_i) \vec{n} \cdot \vec{b}_i$$

où  $\Omega$  est un volume atomique et  $\Phi(\vec{b})$  l'énergie d'une liaison de type  $\vec{b}$ . Ainsi chaque fois que  $\vec{b}$  et  $\vec{n}$  cessent d'être orthogonaux l'énergie de surface augmente elle de façon brutale. En d'autres termes, des minima sur le gamma-graphe peuvent exister même en l'absence de plans cristallographiques au sens usuel du terme [1, 3, 4].

### II. Énergie de surface et liaisons coupées

Un quasi-cristal pouvant être décrit comme la projection sur un espace de dimensions trois d'une structure périodique dans un hyperespace de dimension six (voir [1, 3, 4, 6, 8]), il est possible dans cet espace de dimension six de définir, *via* le concept de liaisons coupées, une hypersurface et ainsi de calculer l'énergie nécessaire pour créer une telle hypersurface par un processus de clivage. Le calcul de l'énergie nécessaire pour former une hypersurface (en

coupant des liaisons) dans l'hyperespace équivalent à calculer l'énergie moyenne des liaisons coupées dans l'espace physique du quasi-cristal. L'énergie ainsi calculée varie avec la position du plan de surface. Cependant il existe une position qui minimise le nombre de liaisons coupées et définit donc une face stable.

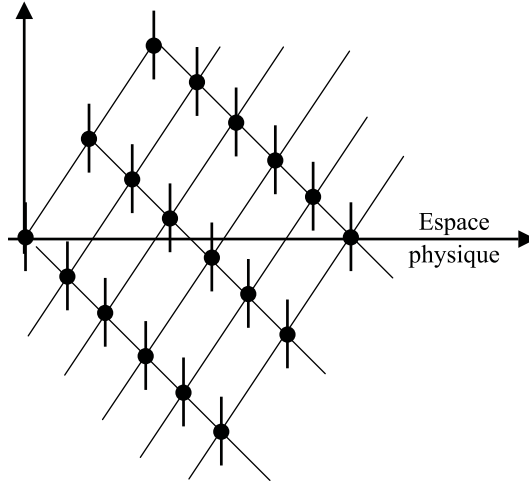


FIG. E.1 – Réseau 2D de motifs. Les intersections de ces motifs avec une droite formant une pente rationnelle avec les directions du réseau 2D définissent un quasi-cristal à une dimension (les points sur cette droite sont répartis de façon quasi périodique).

### III. Stabilité d'une surface quasi-cristalline

La face stable (correspondant à un point de rebroussement dans le gamma graphe) est celle qui minimise le nombre de liaisons coupées pour une orientation donnée. De ce fait, un quasi-cristal présentera des faces planes [1, 3, 4].

Le problème de la rugosité de telles faces est loin d'être évident [2, 5]. Une approche un peu naïve consisterait à considérer que puisqu'un quasi-cristal peut être considéré comme une structure périodique dont la période est infinie, l'expression de la température de transition rugueuse définie par  $T_R = 2\gamma a_{\perp}^2 / \pi$  où  $a_{\perp}$  est le paramètre cristallographique normal à la surface devient nulle pour un quasi-cristal (où  $a_{\perp} \rightarrow \infty$ ). Cette vision n'est en fait pas si naïve que cela puisque des calculs plus poussés conduisent effectivement à une fonction de corrélation variant en  $\ln(r)$  pour des distances  $r$  faibles puis devenant constante pour des distances plus grandes, signifiant effectivement que la surface n'est pas rugueuse à grande échelle. À plus faible échelle, la

rugosité est essentiellement due aux marches dont la hauteur varie avec la température [2].

## IV Propriétés de croissance et marche

Bien que la notion d'unité d'incorporation puisse paraître ambiguë pour un quasi-cristal, la croissance semble obéir aux mécanismes usuels de croissance cristalline. Les différences essentielles semblent pouvoir être modélisées en décrivant le potentiel cristallin par un potentiel harmonique auquel on ajoute une perturbation quasi périodique. De ce fait, alors que le potentiel harmonique d'un cristal normal présente des minima périodiques fixant la hauteur d'une marche à une période (généralement une distance atomique), le potentiel du quasi-cristal présentera des minima à des hauteurs différentes. Le minimum minimorum du potentiel fixant la hauteur de la marche la plus stable ne sera pas constant et pourra dépendre de la température, définissant ainsi pour une sursaturation donnée et une température donnée une hauteur optimale de marche [2]. Les propriétés de nucléation et de croissance s'en trouveront donc modifiées [7, 9].

## Bibliographie

- [1] T. Janssen, A. Janner, P. Bennema, *Phil. Mag. B* **59**, 233 (1989)
- [2] J. Toner, *Phys. Rev. B* **43**, 915 (1991)
- [3] Tin-Lun Ho, *quasicrystals, the state of the art*, edited by D. DiVincenzo and P. Steihart, World Scientific Pub Co., 1991, p. 403
- [4] T.G.A. Heijmen, M. Kremers, H. Meekes, *Phil. Mag. B* **71**, 1083 (1995)
- [5] C.L. Henley, R. Lipowsky, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 1679 (1987)
- [6] K. Balzuweit, W.J.P van Enkevort, *J. Cryst. Growth* **135**, 297 (1994)
- [7] A.R. Kortan, F.A. Thiel, N. Kopylov, H.S Chen, *J. Cryst. Growth* **128**, 1086 (1993)
- [8] K. Chattopadhyay, N. Ravishankar, R. Goswami, *Prog. Cryst. Growth and Charact.* **34**, 237 (1997)
- [9] J.E.S. Socolar, *quasicrystals, the state of the art*, edited by D. DiVincenzo and P. Steihart, World Scientific Pub. Co., 1991, p. 213





# Notations utilisées

Nous reportons ici les notations principales utilisées dans le texte. Dans certains cas des notations peuvent avoir plusieurs significations que l'on peut facilement distinguer grâce au contexte. Dans quelques cas rares, plusieurs notations peuvent correspondre à la même quantité physique mais vue dans des contextes différents.

$a$	dimension atomique
$A$	surface d'aire $A$
$\vec{A}$	potentiel vecteur
$A(\vec{q})$	amplitude diffractée
$\vec{a}$	vecteur de la maille du réseau direct ou accélération selon le contexte
$\vec{a}^*$	vecteur de la maille du réseau réciproque
$\alpha$	coefficient de collage ou angle
$b$	dimension atomique
$\vec{b}$	vecteur de la maille du réseau direct
$\vec{b}^*$	vecteur de la maille du réseau réciproque
$\vec{B}$	champ magnétique
$\beta_1$	énergie de bord de marche (ou énergie de lisière)
$\beta$	énergie d'adhésion (ou constante de force selon le contexte)
$\tilde{\beta}_1$	rigidité de marche
$\beta(\theta)$	énergie de surface projetée
$\beta_3$	terme d'énergie d'interaction entre gradins
$c$	concentration (ou vitesse de la lumière selon le contexte)
$\vec{c}$	vecteur de la maille du réseau direct
$\vec{c}^*$	vecteur de la maille du réseau réciproque
$\gamma$	travail de création de surface (par unité de surface) à déformation constante
$\gamma_{(hkl)}$	travail de création de surface (par unité de surface) à déformation constante d'une surface cristalline d'indice $(hkl)$
$\gamma_i$	travail de création de surface (par unité de surface) à déformation constante du matériau $i$

$\gamma(\vec{n})$	travail de création de surface (par unité de surface) à déformation constante d'une surface caractérisée par sa normale $\vec{n}$
$\gamma_{AB}$	travail de création de l'interface (par unité de surface) à déformation constante entre les matériaux A et B
$\tilde{\gamma}$	rigidité de surface
$\Gamma$	quantité adsorbée à la surface (nombre d'atomes par unité de surface)
$d$	distance
$\vec{D}$	champ de déplacement
$D_s$	coefficient de diffusion de surface
$\delta$	déphasage
$\delta_{ij}$	symbole de Kronecker égal à 1 pour $i = j$ , nul sinon
$\delta(\vec{r})$	« fonction » de Dirac d'amplitude unité à l'origine et nulle ailleurs
$\Delta\mu$	sursaturation
$\Delta S_{\text{fus}}$	entropie de fusion
$E$	module de Young
$\vec{E}$	vecteur champ électrique
$E_i$	énergie de Fermi si $i = F$ , énergie d'échange si $i = \text{ech}$ , énergie de diffusion si $i = \text{diff}$ , énergie d'adsorption si $i = \text{ads}$ et énergie de désorption si $i = \text{des}$
$e$	charge de l'électron (ou épaisseur selon le contexte)
$\tilde{e}_{ij}$	composantes du tenseur de déformation de surface (surface strain)
$\varepsilon$	énergie d'une particule (ou selon le contexte constante diélectrique)
$\vec{\varepsilon}$	vecteur (unitaire) de polarisation
$\varepsilon_0$	constante diélectrique du vide
$\varepsilon_i$	fonction diélectrique du matériau $i$
$\varepsilon(z, \omega)$	fonction diélectrique
$\varepsilon_{ij}$	composantes du tenseur de déformation volumique
$\varepsilon_{ij}(z, \omega)$	composantes du tenseur diélectrique
$F$	énergie libre (ou facteur de structure selon le contexte)
$f$	densité d'énergie libre
$f_i$	fonction de partition d'une particule $i$ ou coefficient de diffusion atomique de l'espèce $i$ selon le contexte
$\Phi$	coefficient de mouillage
$\Phi_{\text{des}}$	flux désorbé
$\Phi^{ij}$	énergie de liaison entre les atomes $i$ et $j$
$\Phi^\infty$	coefficient de mouillage pour un solide de taille infinie
$\varphi$	angle (ou déphasage selon le contexte)
$\varphi_i$	énergie de liaison entre premiers voisins $i$
$\varphi_{1/2}$	énergie de demi-cristal

$G$	enthalpie libre
$\vec{G}$	vecteur du réseau réciproque
$g$	module du champ de gravité terrestre (ou miroir avec glissement selon le contexte)
$H$	enthalpie (ou hamiltonien selon le contexte)
$\vec{H}$	champ d'excitation magnétique
$h$	constante de Planck (ou hauteur selon le contexte)
$\hbar = h/2\pi$	avec $h$ constante de Planck
$h_{AB}$	distance du point de Wulff à l'interface AB
$I$	intensité
$i$	en indice nombre 1, 2 ou 3, sinon nombre complexe tel que $i^2 = -1$
$J$	flux incident (ou nombre quantique selon le contexte)
$J_{\text{des}}$	flux désorbé
$j$	flux de surface
$k$	constante de Boltzmann
$k_i$	composante du vecteur d'onde
$k_{//}$	composante du vecteur d'onde dans le plan de surface
$k_{\perp}$	composante du vecteur d'onde perpendiculaire à la surface
$\vec{k}$	vecteur d'onde
$\vec{k}_i$	vecteur d'onde initial
$\vec{k}_f$	vecteur d'onde final (ou vecteur de Fermi selon le contexte)
$L$	distance entre marches (ou chaleur latente ou nombre quantique selon le contexte)
$l$	nombre quantique azimutal
$\ell$	taille de l'échantillon (ou distance entre marches selon le contexte)
$\lambda$	multiplicateur de Lagrange (ou longueur d'onde, libre parcours moyen des électrons ou coefficient de mélange selon le contexte)
$L_{\lambda}$	longueur de cohérence
$M$	masse
$m$	désaccord paramétrique (ou nombre quantique magnétique ou masse selon le contexte)
$\mu$	coefficient d'absorption (ou potentiel chimique selon le contexte)
$\mu_i$	potentiel chimique de l'espèce $i$
$N$	nombre d'atomes
$N^{\text{surf}}$	nombre d'atomes de surface
$n$	densité d'atomes (ou nombre quantique principal selon le contexte)
$n_e$	densité électronique
$n_{\text{eq}}$	densité d'atomes de surface à l'équilibre
$n^i$	indice optique du matériau $i$
$n_l$	nombre de couches liquides

$n_s$	nombre de couches solides (ou densité d'adatoms de surface selon le contexte)
$\vec{n}$	vecteur unitaire normal à une surface
$\nu$	coefficient de Poisson (ou fréquence de vibration selon le contexte)
$\bar{\Omega}$	grand potentiel (ou angle solide selon le contexte)
$\Omega_0$	pulsation
$\omega(\vec{r})$	énergie potentielle d'une particule située en $\vec{r}$
$\omega$	pulsation (ou vitesse angulaire selon le contexte)
$\omega_0$	pulsation
$\omega_p$	pulsation propre d'un plasma d'électrons
$\omega_{ij}$	énergie potentielle d'interaction entre les espèces $i$ et $j$
$\varpi$	volume atomique
$P$	pression
$P^{iD}$	pression d'équilibre d'un cristal 2D ( $i = 2$ ) ou 3D ( $i = 3$ )
$P_{\text{eq}}$	pression d'équilibre (ou de saturation ou de vapeur)
$P_{\text{sat}}$	pression de saturation (ou d'équilibre ou de vapeur)
$P_0$	pression de vapeur (ou d'équilibre ou de saturation)
$p$	norme du vecteur impulsion (ou pente locale dans le cas cylindrique selon le contexte)
$p_x$	pente locale $p_x = dz/dx$
$p_y$	pente locale $p_y = dz/dy$
$\vec{p}$	vecteur impulsion d'une particule (ou moment dipolaire selon le contexte)
$\vec{q}$	vecteur d'onde
$q$	module du vecteur d'onde (ou charge électrique élémentaire selon le contexte)
$R$	rayon de courbure
$\vec{R}$	vecteur de translation du réseau direct
$R^i$	avec $i = p$ ou $s$ coefficient de réflexion en intensité en polarisation $p$ ou $s$
$r^i$	avec $i = p$ ou $s$ coefficient de réflexion en amplitude en polarisation $p$ ou $s$
$\rho$	énergie de lisière d'un îlot 2D (ou masse volumique selon le contexte)
$S$	entropie (ou nombre quantique selon le contexte)
$s$	densité d'entropie (ou nombre quantique de spin selon le contexte)
$\sigma$	section efficace d'absorption
$\vec{s}_{ij}$	composantes du tenseur de contraintes de surface (surface stress)
$\sigma_{ij}$	composantes du tenseur de contraintes 3D
$T$	température

$t$	temps
$T_R$	température de transition rugueuse
$T_{\text{fus}}$	température de fusion de volume
$\theta$	recouvrement de surface (ou angle selon le contexte)
$\theta(z)$	fonction de Heaviside égale à l'unité pour $z < 0$ et nulle pour $z > 0$ . Aussi notée $h(z)$
$\tau_{\text{des}}$	temps de désorption
$\tau_{\text{diff}}$	temps de diffusion
$\tau_{12}$	durée de la transition entre les états 1 et 2
$U$	énergie interne (ou potentiel selon le contexte)
$\vec{u}(\vec{r})$	vecteur déplacement en $\vec{r}$
$u_i$	composante du vecteur déplacement
$\vec{u}_n$	vecteur déplacement de la particule $n$
$V$	volume potentiel scalaire (ou tension d'accélération selon le contexte)
$v$	norme d'une vitesse
$\vec{v}$	vecteur vitesse d'une particule
$v_s$	vitesse de croissance d'un gradin
$W$	travail (ou nombre de configurations permises selon le contexte)
$W_0$	potentiel du cristal
$W_s$	travail de sortie
$W^{\text{elast}}$	travail contre les forces élastiques
$X$	grandeur extensive
$x$	coordonnée
$x_F$	taille latérale d'une facette
$x_s$	libre parcours moyen d'un adatome sur une surface (modèle 1D)
$x_3$	coordonnée dans la direction normale à la surface
$y$	coordonnée
$y_s$	libre parcours moyen d'un adatome sur une surface (modèle 1D)
$\Psi(\vec{r})$	fonction d'onde
$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r})$	fonction d'onde de vecteur d'onde $\vec{k}$
$Z$	nombre de voisins dans le volume
$z$	nombre de voisins de surface (ou coordonnée normale à la surface selon le contexte)
$z^{\text{surf}}$	nombre de voisins de surface
$z_i$	fonction de partition d'une particule $i$ dont l'énergie est purement d'origine cinétique
$z_q$	mode $q$ de la décomposition de Fourier de la morphologie de surface



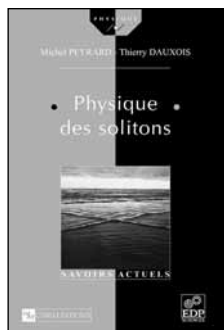


## ***Einstein aujourd'hui***

*A. Aspect, F. Bouchet, É. Brunet, C. Cohen-Tannoudji, J. Dalibard, T. Damour, O. Darrigol, B. Derrida, P. Grangier, F. Laloë et J.-P. Pocholle*  
 Coordonné par Michel Le Bellace et Michèle Leduc

**C**e livre a pour objectif de montrer combien les idées d'Einstein continuent à inspirer la science de ce début du XXI<sup>e</sup> siècle. Il contient sept contributions : une introduction historique et six articles retraçant les travaux les plus importants d'Einstein et leur impact sur la physique d'aujourd'hui. Ce livre s'inscrit dans le cadre de l'année 2005, année mondiale de la physique.

- 2005 • 2-86883-768-9
- 428 pages • 39 €

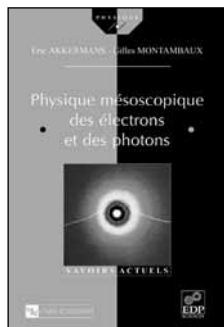


## ***Physique des solitons***

*M. Peyrard et T. Dauxois*

**D**ans cet ouvrage, les fondements de la physique des solitons sont introduits à partir d'exemples de la physique macroscopique. Les principales méthodes théoriques sont ensuite abordées, avant la présentation détaillée de nombreuses applications consacrées à des problèmes microscopiques de la physique des solides ou des macromolécules biologiques.

- 2004 • 2-86883-732-8
- 426 pages • 42 €

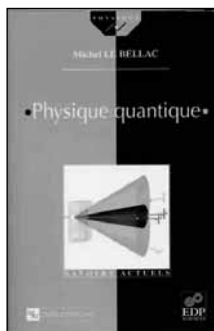


## ***Physique mésoscopique des électrons et des photons***

*É. Ackermans et G. Montambaux*

**C**et ouvrage propose une présentation générale du problème de la propagation des ondes dans les milieux aléatoires, en considérant les phénomènes physiques pour lesquels les effets d'interférences quantiques jouent un rôle essentiel. Il représente une solide introduction à la physique mésoscopique.

- 2004 • 2-86883-712-3
- 644 pages • 52 €



## **Physique quantique**

*M. Le Bellac*

*Préface de Claude Cohen-Tannoudji*

Une présentation originale et actualisée de la physique quantique qui s'appuie sur une approche algébrique et l'utilisation des propriétés de symétrie, permettant d'introduire les fondements de la mécanique quantique sans référence à la physique classique. Pour les étudiants de second cycle des Universités et des Écoles d'Ingénieurs, et les physiciens professionnels.

*"Je ne saurais trop recommander...ce nouveau livre qui, à mon sens, est celui qui est le plus proche du cœur contemporain de la discipline."* Édouard Brezin.

- 2003 • 2-86883-655-0
- 598 pages • 45 €

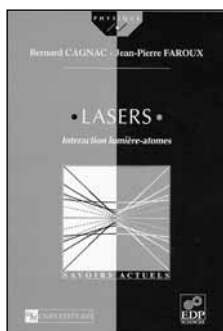


## **Intégrale de chemin en mécanique quantique : Introduction**

*J. Zinn-Justin*

Démontre l'intérêt et la familiarité de l'intégrale de chemin du point de vue de la physique, qui offre un regard alternatif sur la mécanique quantique. Cet ouvrage résulte d'un cours de « mécanique quantique avancé ». Il peut être consulté en parallèle avec l'ouvrage classique de l'auteur « Quantum Field Theory and Critical Phenomena » (Oxford University Press).

- 2003 • 2-86883-660-7
- 316 pages • 48 €



## **Lasers**

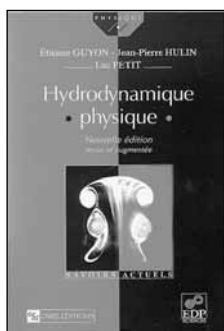
**Interaction lumière-atomes**

*B. Cagnac et J.-P. Faroux*

Pour aider les étudiants et les scientifiques qui souhaitent comprendre comment fonctionnent les lasers et/ou qui en ont besoin pour améliorer leur fonctionnement, cet ouvrage aborde : le langage des probabilités d'Einstein, la description du faisceau gaussien et des modes du rayonnement, l'approche de l'interaction quantique entre l'atome et le champ électrique de l'onde.

- 2002 • 2-86883-528-7
- 528 pages • 53 €





## **Hydrodynamique physique**

*Nouvelle édition, revue et augmentée*

*É. Guyon, J.-P. Hulin et L. Petit*

**N**ouvelle édition centrée sur le comportement des fluides et les outils expérimentaux de leur analyse, enrichie en physique des milieux poreux et des suspensions, mouillage et étalement des films à surface libre, écoulement des fluides complexes, écoulements en rotation et turbulence.

- 2001 • 2-86883-502-3
- 640 pages • 54 €



## **Théorie des formes de croissance**

*Digitations, dendrites et flammes*

*P. Pelcé*

**S**ne synthèse sur les différentes formes de croissance de la matière inanimée (plus accessoirement de la matière vivante) et d'analyse de la dynamique des interfaces dont le mouvement est régi par des champs externes obéissant à des équations de diffusion ou de réaction diffusion : les bases physiques, l'évolution non linéaire des interfaces, une ébauche de lien avec certains phénomènes de croissance cellulaire dans le monde vivant.

- 2000 • 2-86883-477-9
- 394 pages • 39 €

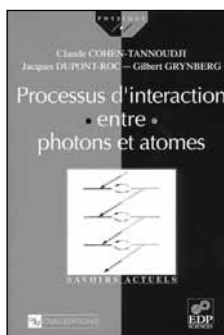


## **Magnétisme et supraconductivité**

*L.-P. Lévy*

**U**ne vision moderne du magnétisme et de la supraconductivité qui traite des aspects microscopiques et phénoménologiques. Les notions de base sont illustrées à l'aide de sujets de recherche. L'auteur emploie systématiquement des exemples ou des arguments très intuitifs pour donner au lecteur le sens du formalisme utilisé.

- 1997 • 2-86883-380-2
- 480 pages • 49 €



## **Processus d'interaction entre photons et atomes**

*C. Cohen-Tannoudji, J. Dupont-Roc et G. Grynberg*

**C**e volume présente les processus élémentaires d'interaction entre photons et atomes, ainsi qu'une analyse de processus plus complexes. Pour aborder ces problèmes, des méthodes théoriques variées sont introduites et illustrées sur des systèmes simples.

- 1996 • 2-86883-358-6
- 648 pages • 59 €



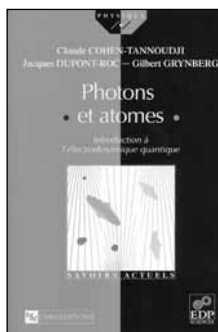
## **Des phénomènes critiques aux champs de jauge**

*Une introduction aux méthodes et aux applications  
de la théorie quantique des champs*

*M. Le Bellac*

**L**es applications à la physique statistique et à la physique quantique : les méthodes et concepts fondamentaux et des applications à la physique des phénomènes critiques et à celle des particules élémentaires.

- 1988 • 2-86883-359-4
- 640 pages • 59 €



## **Photons et atomes**

*Introduction à l'électrodynamique quantique*

*C. Cohen-Tannoudji, J. Dupont-Roc et G. Grynberg*

**L'**objectif : donner au lecteur des bases solides sur la description quantique du champ électromagnétique, pour aborder efficacement l'étude des processus d'interaction entre atomes et photons tels qu'ils apparaissent en physique atomique et moléculaire, en optique quantique et en physique des lasers.

- 1987 • 2-86883-535-X
- 492 pages • 46 €

# Index

## A

Absorption : 273, 285, 302  
Accélérateur de particule : 261  
Accommodation thermique  
    (coefficient) : 368–371  
Acoustique (branche) : 101–104  
Adatomes : 341, 407  
Adhésion : 380, 413  
Adsorption : 23, 341–386, 391, 392, 472  
AFM : 235  
Aimants de courbure : 267  
Alliages : 149–155  
Analyseur : 177, 240  
Anisotropie cristalline : 15–23  
Anisotropie de contraintes de surface : 93, 94  
Anisotropie d'énergie de surface : 15–23  
Anomale : 281, 320  
Approximation dipolaire électrique : 275  
ARUPS : 199  
ATG (instabilité) : 460, 461  
Auger : 173  
Auto-organisation : 469–482

## B

Bauer (critère de) : 379, 428  
Benjamin Franklin (expérience) : 459  
Boltzmann (loi) : 367  
Born von Karman (conditions) : 367  
Bragg-Williams : 150, 151, 375, 376  
Brewster (incidence de) : 131, 243  
Brillance : 268  
Brillouin (zone) : 101

## C

Capillarité : 26–28  
Champ clair : 221  
Champ moyen : voir Bragg Williams  
Champ noir : 221  
Champ proche : voir AFM, STM  
Charge induite : 143, 144  
Chimisorption : 341–346  
Cinétique de croissance, d'incorporation :  
    364–372, 408, 409  
Cinétique de désorption : 364–370, 398  
Classification (des surfaces) : 44  
Clivage : 28, 77

CMA : 176

Collage (coefficient) : 341, 368–371, 394, 395  
Coefficient de réflexion : 133–137  
Coefficient de transmission : 133–137  
Commensurable : 353, 384, 385  
Composition de surface : 149–155  
Conditions de croissance : 429–436  
Constantes de forces : 100–107  
Construction de Wulff : 29–32, 426–429  
Contraste de phase : 227  
Contraste de réflexion : 227  
Courbure (méthode de la) : 33  
Couche de surface : 135–142  
Cristal de Kossel : 44, 350–352  
Croissance (modes) : 406–450, 458, 459, 505  
Cylindrique (face) : 44

## D

DAFS : 320  
Déformation de surface : 20  
Demi-cristal : 351, 376  
Déplacement (champ) : 485  
Densité d'états : 107, 125  
Densité d'adatomes : 410  
Désaccord paramétrique : 360, 422, 423, 432  
Désorption : 363–372  
Détecteurs : voir analyseurs  
Diagramme de phase : 381–384  
Dichroïsme : 302–309  
Diffraction : 311  
Diffusion anormale : 281, 320  
Diffusion de surface : 355–358, 407  
Diffusion Thomson : 278, 281  
Dimensionnalité : 384–386  
Dipôles : 86, 87, 341  
Dipôles de force : 489  
Dislocation : 360, 361, 415–419, 479–481  
Dispersion (relations de) : 100–105, 145–147  
Distribution de vitesse : 392, 393  
Domaines de surface : 80–82, 469–478,  
    490–492  
Dopage : 397, 398  
Drude (modèle) : 135–137  
Dupré (relation) : 67, 425, 426  
Durée de vie : 407  
Dynamique (matrice) : 105

**E**

EDAFS : 321  
 Effet Schwoebel : 411–454  
 Effet tunnel : 230  
 Einstein (modèle, température) : 347, 349  
 Élasticité : 431–442, 483–492  
 Électronique (densité) : 110–120, 126  
 Électronique (états) : 120–124  
 Électrons libres : 110–117, 120–124  
 Ellipsométrie : 240  
 Énergie de cohésion : 37, 344  
 Énergie de diffusion : 355–358  
 Énergie de lisière : 46, 59, 413  
 Énergie de surface : 13–15, 34–40, 112, 119, 392  
 Énergie de surface projetée : 46  
 Énergie d'interface : 426, 455  
 Énergie élastique : 18, 91  
 Énergie libre de surface : 14, 85  
 Enthalpie de surface : 14  
 Enthalpie latérale : 352  
 Enthalpie verticale : 352  
 Entropie de surface : 14  
 Épaisseur critique : 66, 438–442  
 Epitaxie : 420–450, 461–463  
 Équation de Gibbs-Duhem : 23  
 ESCA : 191  
 ESRF : 261  
 États de surface : 120, 199  
 États résonnants : 106  
 Euler (équation) : 13  
 Évaporation : 364  
 Évolution (équation d') : 52–65, 90  
 Ewald : 207  
 EXAFS : 285–302  
 Extension d'une facette : 50–52

**F**

Face F : 44, 351, 413–419  
 Face K : 44, 49, 50, 57, 89, 351, 406, 407, 419  
 Face rugueuse : voir face K  
 Face S : 44, 351, 407–412, 419  
 Face vicinale : 44–49, 59–62, 473  
 Facettes : 19–32  
 Facettage : 50–52, 469, 474  
 Facteur de diffusion : 277–281, 311–334  
 Facteur de forme : 277  
 Facteur de structure : 279  
 Fermi (règle d'or de) : 493–495  
 Fermi (niveau, énergie) : 111, 126, 127  
 Fluctuations de surface : 48, 53–64  
 Flux : 354  
 Fonction de corrélation : 57  
 Fonction diélectrique : 132–145  
 Fonctionnelle de densité (théorie de) : 117

Forme d'équilibre : 29–32, 426–428  
 Fowler-Guggenheim : 372–378  
 Fowler-Frumkin : 375  
 Frank van der Merwe (modèle) : 358–363  
 Frank van der Merwe (croissance) : 425  
 Frenkel Kontorova (modèle de) : 358–363  
 Fresnel (relations de) : 131–143  
 Fusion de surface : 64–69, 93

**G**

Gamma-graphe : 31, 32, 91  
 Génération de second harmonique : 243  
 Gibbs-Thomson : 416, 453  
 Goutte liquide : 6,7, 24–26  
 Gradin (voir aussi lisière, marche) : 408–410, 416–418, 488–492  
 Grand potentiel : 13  
 Grandeurs d'excès : 9  
 Green (tenseur de) : 471, 486–491  
 Groupes d'espace : 71–74  
 Groupes ponctuels : 71–74  
 Guérissage d'une surface : 90

**H**

Herring (théorème de) : 89, 91–93  
 Hélice : 415–419  
 Hélicité : Kooke (loi de) : 486  
 Hypersurface : 503, 504

**I**

Ilots : 413–415, 457–459  
 Image (force) : 342, 343  
 Incidence rasante : 318  
 Incommensurable : 353, 384, 385  
 Indice optique : 135, 136  
 Instabilité (de gradin) : 407, 454  
 Interaction (atome-surface) : 343, 396  
 Interaction (entre marches) : 47, 48  
 Interaction (verticale ou latérale) : 378, 379  
 Interaction élastique : 47, 48  
 Interaction électrostatique : 47, 48, 86  
 Interaction entropique : 47, 48, 87  
 Interdiffusion : 185  
 Isotherme : 353, 372–377, 396

**J**

Jackson (modèle) : 53, 54  
 Jellium : 110, 148  
 Jesser van der Merwe (modèle) : 441

**K**

Kikuchi : 218  
 Knudsen : 170, 367

Kosterlitz Thouless : 58  
 Kurjumov-Sachs : 422, 423

**L**

Laplace (pression de) : 7, 8, 32, 91  
 Langmuir : 374–376  
 Lang et Kohn : 117–120  
 Langmuir (unité) : 171  
 LEED : 203  
 LEEM : 225–227  
 Liaisons coupées : 35, 36, 91, 92, 351  
 liaisons fortes : 122–124  
 Libre parcours moyen : 180, 407  
 Liquide (surface) : 6–14  
 Lisière (voir gradin) : 45, 46, 59  
 Longueur de cohérence : 209

**M**

Magnétisme de surface : 125–130  
 Marches : voir lisière ou gradin  
 Matthews (critère) : 440  
 Maxwell (équations de) : 132–144  
 Maxwell (loi de) : 354, 355, 367  
 Maxwell (construction) : 50  
 Mélange (coefficient) : 152, 455  
 MET : 222  
 MFM : 235  
 Microscopie : 221–235  
 Microscopie à champ proche : 227  
 Microscopie à force atomique : 235  
 Microscopie électronique : 221  
 Microscopie tunnel : 229  
 Mode comptage : 188  
 Mode dérivée : 188  
 Modèle de Sommerfeld : 109, 160  
 Modes de croissance : 425  
 Moment de spin : 125, 305, 328  
 Moment dipolaire : 341  
 Moment orbital : 125, 305, 328  
 Monopole élastique : 491  
 Morphologie (voir équilibre) : 29–32, 64  
 Mouillage : 67–69, 379–381, 385–387, 413, 422  
 Multicouches : 379–381

**N**

Nanostructure : 469–481  
 Nishiyama-Wasserman : 423  
 Non localité : 138–144  
 Nucléation 2D : 413–415, 456, 457

**O**

Ondes de Rayleigh : 162, 163  
 Ondes électromagnétiques de surface : 160

Ondulation de surface : 49–52  
 Optique (branche) : 101–104  
 Oscillations de Friedel : 114, 144  
 Oscillations RHEED : 445, 446  
 Otto (prismes) : 148  
 Oxydes (surface) : 76

**P**

Pas répétable : 350–352  
 PEEM : 225–227  
 Pendantes (liaisons) : 76  
 Phases 2D : 353, 372–387  
 Phase (méthode des) : 290, 497–499  
 Phonons : 100, 106  
 Photoélectrons : 191  
 Photoémission : 191, 251  
 Physisorption : 341–346  
 Plasmons : 145–148  
 Point (critique ou triple) : 382, 386  
 Poisson (coefficient) : 486  
 Polarisation : 132, 240, 241  
 Polaritons : 147  
 Potentiel chimique : 14–27  
 Potentiel chimique 2D : 377  
 Potentiel chimique (gaz ou cristal) : 348, 348  
 Potentiel chimique de surface : 340  
 Potentiel cristallin : 58, 349  
 Potentiel (puits de) : 114–116, 120  
 Pression de vapeur : 349, 350  
 Probabilité de transition : 275  
 Profondeur de pénétration : 183, 208  
 Propagation de surface : 148, 160  
 propriétés chimiques : 149  
 Propriétés électroniques : 109–130  
 Propriétés magnétiques : 125–130  
 Propriétés optiques : 131  
 Propriétés thermiques : 108, 159  
 Propriétés vibrationnelles : 39, 85, 101–108  
 Pseudomorphe : 353–362

**Q**

Quasicristaux : 503–505

**R**

rayonnement UV : 194  
 rayonnement synchrotron : 265  
 Rayons X : 191, 263  
 Reconstruction : 74–80, 379  
 Réflectance anisotrope : 243  
 Réflectométrie : 240  
 Réflexion anisotrope : 243  
 Réflexion totale : 318  
 Règle d'or de Fermi : 275  
 Règles de Hund : 125

Règles de Pauli : 125  
 Règles de sélection : 282, 302  
 Règles de somme : 305  
 Relaxation d'îlot : 399, 434, 435  
 Relaxation de surface : 74–76  
 Relaxation plastique : 358–362, 399, 479–481  
 REM : 61, 223–225  
 Réseau de Bravais de surface : 72  
 réseau réciproque : 205  
 Résolution angulaire : 200  
 Rétrodiffusion : 182  
 RHEED : 204–220, 445  
 Rigidité de surface : 49, 50, 57, 89  
 Royer (loi) : 422  
 Rugosité de lisière : 59–62, 88, 89  
 Rugosité de surface : 53–64, 448

## S

Saturation (sous ou sur) : 350, 379, 405, 406  
 Section efficace : 277  
 Section efficace différentielle : 279  
 Ségrégation : 149–155, 161  
 Sélection chimique : 289, 308, 322  
 Semi-conducteurs : 75  
 Seuil d'absorption : 286, 302  
 SEXAFS : 289  
 Shuttleworth (relation de) : 22  
 Si : 79, 80, 82, 125  
 Site de nucléation : 355–357  
 Sommerfeld (modèle) : 112, 160  
 Sous-saturation : voir saturation  
 Spectroscopie Auger : 173, 249  
 Spectroscopie tunnel : 234  
 Spirales de croissance : 415–419  
 Stabilité de surface : 49–52, 155, 504  
 Stabilité d'une couche : 362, 378, 379  
 STM : 82, 227–237  
 Stoney (formule de) : 33  
 Stranski Krastanov : 425  
 stress-graphe : 93, 94  
 Substrat (effet) : 383, 384  
 Superréseau : 322  
 Sur-saturation : voir saturation  
 Surface stress : 20–24, 391, 392  
 Surface strain : 20, 41  
 Surface de Gibbs : 10–12  
 Surstructures : 74–80  
 Synchrotron : 269

## T

Taille (effet de) : 8, 66, 155  
 Temps (de désorption, de vol) : 363, 372, 373  
 Tenseur de contraintes de surface :  
   voir surface stress  
 Tenseur de contraintes volumiques : 18, 483  
 Tenseur de déformation de surface :  
   voir surface strain  
 Tenseur de déformation volumique : 484, 485  
 Tension de surface : 23  
 Terrasses : 45  
 Tiges de diffraction : 205, 212  
 Tiges de tronçatures : 311  
 Travail de création de surface (voir surface stress) : 6, 11, 18–21, 44–50  
 Travail de déformation de surface  
   (voir surface strain) : 17, 18–21  
 Travail de sortie : 116, 118–120, 160, 161  
 Troncature : 311  
 Type (de surface) : 75

## U

Ultra vide : 171  
 UPS : 191–198

## V

Van der Waals : 66, 93, 341–343  
 Vapeur : 347  
 Vernier : 360, 361  
 Vitesse de croissance : 406, 410, 411, 416–419  
 Volmer-Weber : 425

## W

Wigglers : 267  
 Wulff (théorème, construction) : 29–32, 92,  
   426–428  
 Wulff-KaisheW : 39, 426–428

## X

XMCD : 128, 302, 328  
 XPS : 191, 251

## Y

Young (module) : 459, 460, 486