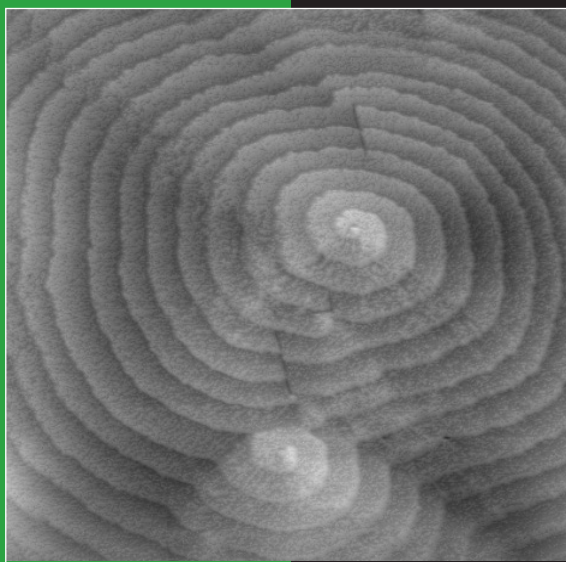


PHYSIQUE

Stéphane ANDRIEU - Pierre MÜLLER

# Les surfaces solides : concepts et méthodes



SAVOIRS ACTUELS

 CNRS EDITIONS

Extrait de la publication

 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. Piecuch, 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

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