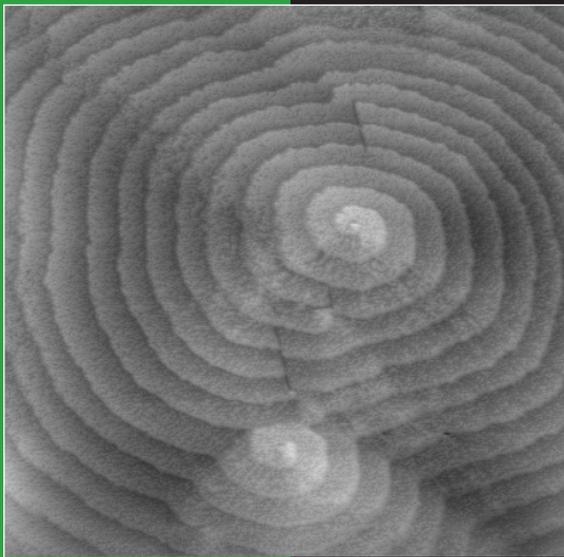


PHYSIQUE

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 (α -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
I Le concept de surface	1
1 Description thermodynamique d'une surface	5
1.1 Cas des fluides : travail de création de surface	6
1.1.1 Travail mécanique en présence d'une interface : expression du 1 ^{er} 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 γ et s	24
1.3.1 Mesure de γ pour un liquide	24
1.3.2 Mesure de γ 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
2 Description macroscopique d'une surface cristalline	43
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
3	Structure atomique des surfaces cristallines	71
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 7×7 de Si(111)	79
3.3	Formations de domaines de surface	80
	Problèmes et exercices	85
II	Propriétés des surfaces	95
1	Propriétés vibrationnelles	99
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
2	Structure électronique d'une surface	109
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

3	Propriétés optiques	131
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
4	Composition chimique de surface d'un alliage	149
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
	Problèmes et exercices	159
III	Les moyens de caractérisation courants	165
1	Surface propre et environnement ultra-vide	169
2	La spectroscopie Auger	173
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
3	La spectroscopie de photoélectrons excités par rayons X : l'XPS	191
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
4	Techniques de diffraction de surface LEED et RHEED	203
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
5	Techniques de microscopie de surface	221
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
6	Étude expérimentale des propriétés optiques de surface	239
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
	Problèmes et exercices	249

IV	Surface et rayonnement synchrotron	259
1	Principe du rayonnement synchrotron	263
1.1	Idées de base	263
1.2	Émission de rayonnement par une particule chargée	264
1.3	Caractéristiques du rayonnement synchrotron	265
2	Interaction rayonnement – matière	271
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
3	Absorption d'un rayonnement et surface	285
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
4	Diffraction des rayonnements par une surface	311
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
	Problèmes et exercices	327

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
2	Croissance épitaxiale	421
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
	Problèmes et exercices	453
VII	Introduction à l'auto-organisation	
	et application à la croissance	
	de nanostructures	465
1	Élasticité comme moteur de l'auto-organisation de surface	469
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
2	La relaxation plastique comme moteur de la croissance	
	organisée	479
	Appendice A : Élasticité	483
	Appendice B : Règle d'or de Fermi	493
	Appendice C : Méthode des phases	497

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

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 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^{ère} 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^e 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^e période : Thermodynamique et structure des surfaces, définition des concepts

Ce n'est qu'à la fin du XIX^e siècle et au début du XX^e 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^e 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^e 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