

PREMIERE PARTIE

Morphologie des surfaces vicinales.

Transition rugueuse.

CHAPITRE I :

Généralités

I-A. Faces Cu(1,1,n) idéales

Une *face vicinale* est obtenue en taillant un cristal avec un certain angle f_0 par rapport à un plan dense. Une face vicinale idéale présente donc un réseau régulier de marches équidistantes, les terrasses séparant deux marches étant orientées selon la face dense.

Les faces vicinales de type Cu(1,1,2n+1) sont constituées d'une succession de terrasses orientées selon la face dense (0,0,1) et présentant, en surface, un réseau carré de paramètre de maille $a_0 = \frac{a}{\sqrt{2}}$ avec $a=3.61 \text{ \AA}$. Chacune de ces terrasses de largeur

$\ell_0 = (2n+1) \cdot \frac{a_0}{2}$ sont séparées par une marche de hauteur $h = \frac{a}{2}$.

L'angle de coupe est relié à l'indice n de la face vicinale par la relation $\tan f_0 = \frac{\sqrt{2}}{2n+1}$. Les marches sont orientées parallèlement à la direction $[\bar{1},1,0]$. Le paramètre a_0 de la maille de surface sera pris, dans toute la suite, comme unité de longueur.

La Figure I-1 montre une représentation de la face Cu(1,1,5) étudiée expérimentalement au cours ce travail de thèse.

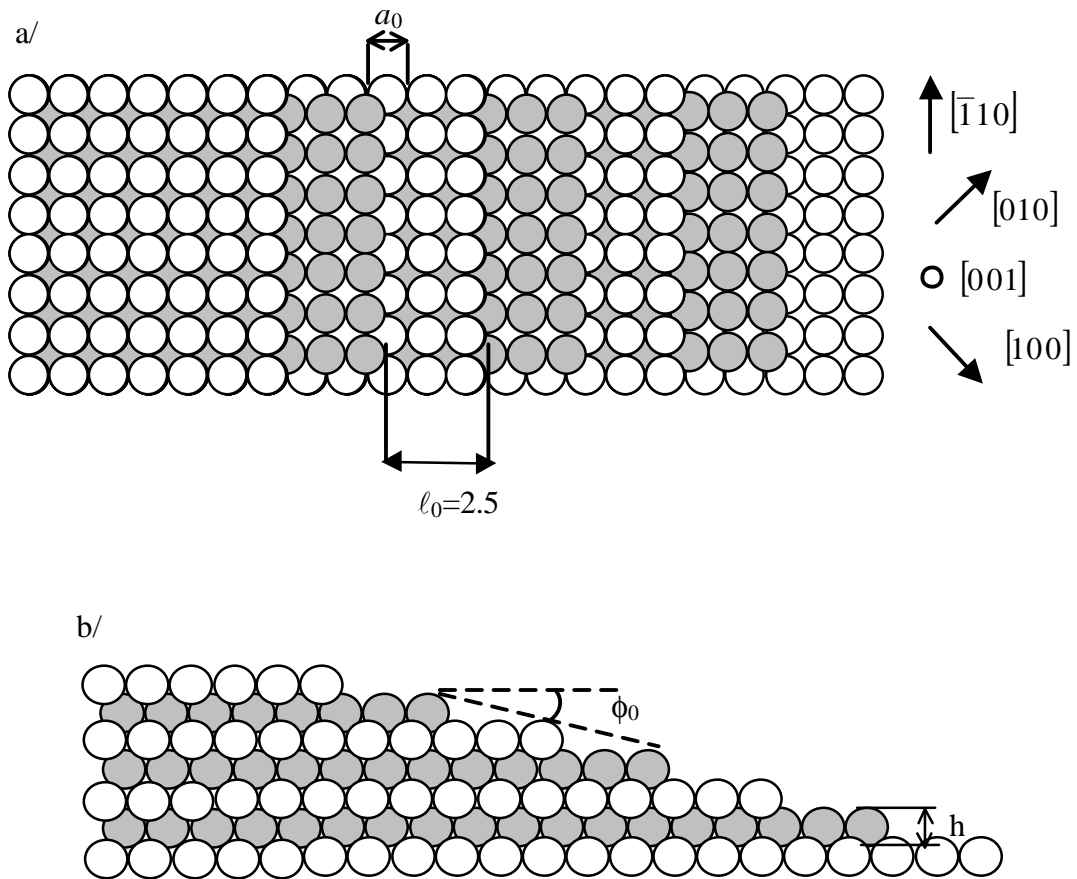


Figure I-1: Face Cu(1,1,5), les atomes de couleurs différentes symbolisent les différentes couches.

a/ vue de dessus b/ vue de profil.

Remarque : les faces vicinales de type Cu(1,1,2n) ne présentent pas un réseau régulier de marches mais une alternance de terrasses de largeur $l_0 = (2n - 1) \cdot \frac{1}{2}$ et $l_0 = (2n + 1) \cdot \frac{1}{2}$.

I-B. Interaction entre marches

Sur la Figure I-1 la surface vicinale est représentée à température nulle ($T=0$ K) c'est à dire que tous les atomes sont alignés sur des rangées régulières. A température non nulle, les atomes sont thermiquement excités, ce qui se traduit par une fluctuation des marches. On observe alors la formation de crans en bord de marches, les fluctuations étant limitées par les interactions répulsives entre marches.

Les interactions présentes entre les marches sont de trois origines : entropique, élastique et dipolaire. Les deux premières sont répulsives, tandis que la dernière peut être attractive ou répulsive selon la nature des dipôles présents en bord de marches.

I-B.1. Interaction entropique

Les marches ne pouvant pas se croiser sur une surface, leur déplacement est limité par la position des marches voisines. L'équilibre est déterminé par le minimum d'énergie libre du système. Contraindre une marche dans une région limitée de l'espace réduit l'entropie, ce qui augmente l'énergie libre. Fisher et Fisher [1] ainsi que Bartelt *et al.* [2] ont estimé ce coût énergétique associé à la condition de non croisement.

Considérons une marche fluctuant librement entre deux marches adjacentes, avec pour seule contrainte la condition de non croisement. Chaque collision entre marches réduit le nombre de configurations accessibles à la marche par un facteur deux, d'où une diminution de l'entropie de l'ordre de $k_B T \ln 2$. Une distance caractéristique de collisions y_{coll} entre marches peut être estimée connaissant $b^2(T)$, la longueur quadratique moyenne des crans en chaque site. Il se produit une collision pour une distance y_{coll} (dans la direction parallèle au bord de marche, $[1,1,0]$ dans notre cas) où la marche aura fluctué en moyenne de $\frac{\ell_0}{2}$:

$$(I-1) \quad y_{coll} \approx \frac{\ell_0^2}{4b^2(T)},$$

L'accroissement d'énergie libre par site le long du bord de marche est alors donné par $\frac{4k_B T b^2(T) \ln 2}{\ell_0^2}$. L'interaction entropique varie donc en $1/\ell^2$, avec ℓ la distance entre marches.

La distance y_{coll} diminuant lorsque les fluctuations augmentent, l'interaction va croître avec la température.

I-B.2. Interaction élastique

La relaxation du réseau cristallin au voisinage d'une marche conduit à un champ de déformation élastique dans le cristal. Si deux marches sont suffisamment proches l'une de l'autre, leurs champs de déformation interfèrent, donnant naissance à l'interaction élastique

[3]. La Figure I-2 tirée de [3] suggère les déformations élastiques possibles au voisinage (a) d'une paire de marches de même signe et (b) d'une paire de marches de signes opposés.

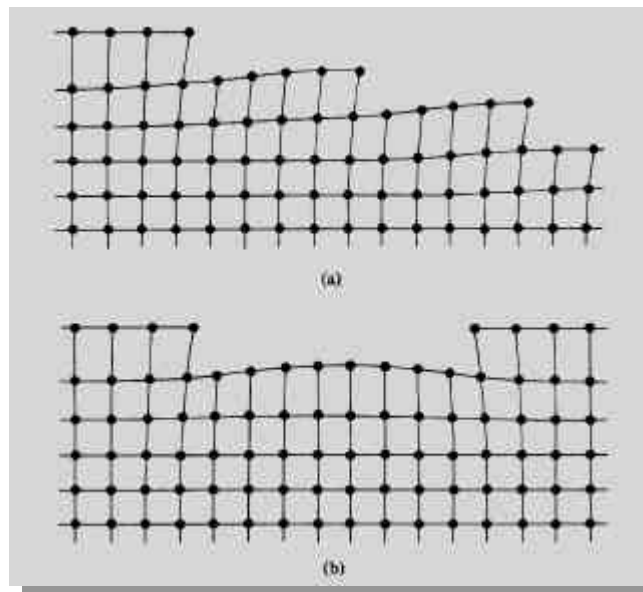


Figure I-2 : suggestions de déformations élastiques tirées de [3] : (a) près d'une paire de marches de même signe et (b) près d'une paire de marches de signes opposés.

Ce terme d'interaction élastique a été calculé dans la limite du milieu élastique continu par Marchenko *et al.* [4]. Ils ont montré que cette interaction est inversement proportionnelle au carré de la distance séparant deux marches voisines. Elle est répulsive pour des marches de même signe tandis qu'elle peut être attractive ou répulsive, suivant la nature des atomes, dans le cas de marches de signes opposés.

I-B.3. Interaction dipolaire électrique

Pour une surface métallique, la distorsion de la densité de charge électronique au voisinage d'une marche conduit à une augmentation du moment dipolaire par rapport à la face dense [5]. Cette ligne supplémentaire de dipôles a été mise en évidence théoriquement par simulation dans le cadre du formalisme de la fonctionnelle densité [6] et expérimentalement par mesure du travail de sortie [7,8]. On observe, en effet, que le travail de sortie des faces vicinales varie linéairement avec la densité de marches, ce qui est la signature de la présence d'un moment dipolaire en bord de marche. Par cette méthode, L. Peralta [8] a mesuré la composante perpendiculaire d_{\perp} du moment dipolaire sur un échantillon cylindrique de cuivre :

$$d_{\perp}=0.41.10^8 \text{ D/m}$$

$$1D=3.336.10^{-30} \text{ C.m .}$$

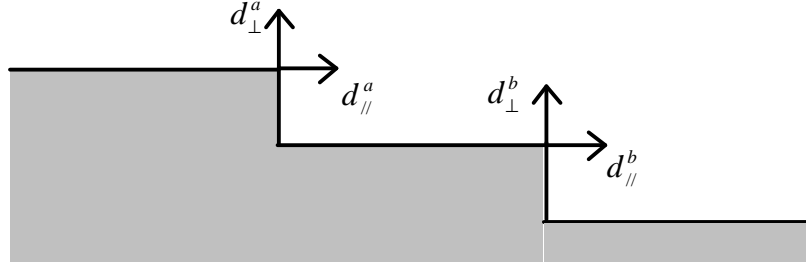


Figure I-3 : Face vicinale vue de profil avec les composantes parallèle et perpendiculaire à la surface du moment dipolaire.

L'énergie d'interaction par unité de longueur, de deux lignes de dipôles séparées par la distance ℓ (exprimée en unité atomique), s'écrit en fonction de leurs composantes parallèles $d_{//}$ et perpendiculaires d_{\perp} à la surface [9] (dans le plan normal à $[\bar{1},1,0]$, voir Figure I-3) :

$$(I-2) \quad E_{dip}(\ell) = \frac{1}{2pe_0 a_0^2} [d_{\perp}^a d_{\perp}^b - 2d_{//}^a d_{//}^b] \frac{1}{\ell^2} = \frac{1}{2pe_0 a_0^2} [d_{\perp}^2 - 2d_{//}^2] \frac{1}{\ell^2} .$$

L'interaction dipolaire électrique varie donc, comme les interactions entropique et élastique, en $1/\ell^2$. Elle peut être soit attractive soit répulsive suivant l'intensité relative des composantes parallèle et perpendiculaire à la surface.

En exprimant l'énergie d'interaction dipolaire par site sous la forme $\frac{A_{dip}}{\ell^2}$, où ℓ est la distance entre marches, la contribution à la constante d'interaction A due à la composante perpendiculaire du moment dipolaire s'écrit :

$$A_{dip} = \frac{d_{\perp}^2}{2pe_0 a_0^2} a_0 = 0.095 K .$$

En supposant que la contribution de la composante parallèle soit du même ordre, l'interaction dipolaire est faible en comparaison avec la valeur obtenue, par exemple, pour la face de Cu(1,1,11) ($\ell_0=5.5$) pour laquelle l'interaction totale (élastique et dipolaire) est $A=70$ K [10].

En conclusion, dans le cas du cuivre, les interactions répulsives entropique et élastique sont dominantes. Il est également important de remarquer que bien que d'origines différentes, ces trois types d'interactions présentent la même dépendance en A/ℓ^2 .

I-C. Représentation microscopique d'une surface vicinale

La description microscopique des faces vicinales est basée sur le modèle TSK (Terrace Step Kink) introduit par E. E. Gruber *et al.* [11]. Ce modèle est une adaptation du modèle SOS (Solid On Solid) [5, 11 et leurs références] dans lequel les atomes d'une surface sont empilés comme des cubes sur des sites j formant ainsi des colonnes de hauteur z (Voir Figure I-4). Dans ce modèle, les surplombs sont interdits, car ils correspondent à une énergie trop élevée.

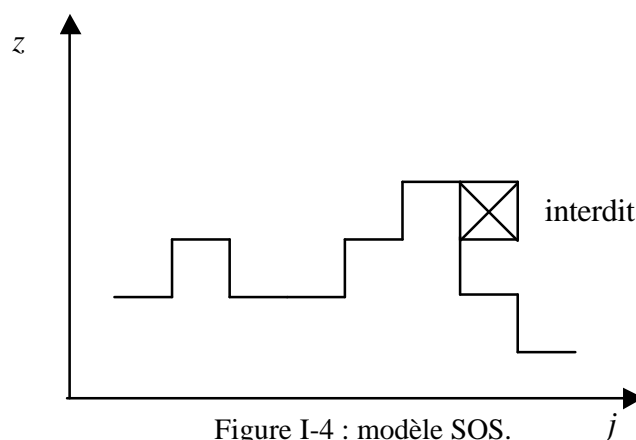


Figure I-4 : modèle SOS.

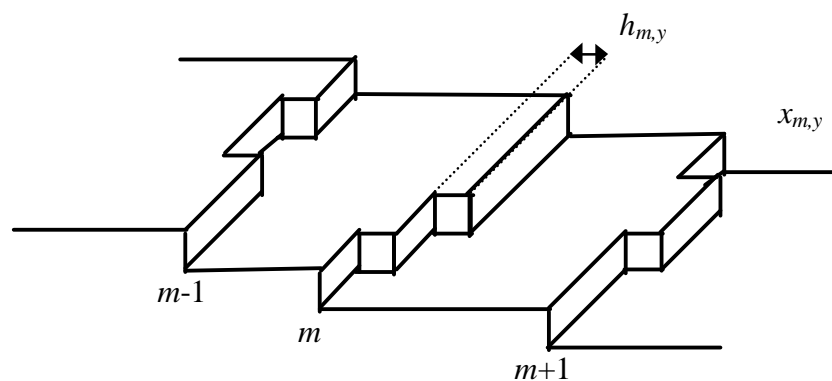


Figure I-5 : modèle TSK.

Dans le modèle TSK, les colonnes z ne sont plus considérées comme des hauteurs par rapport aux terrasses mais comme la position des marches $x_{m,y}$ le long des terrasses (voir Figure I-5). Les marches se déplacent de $h_{m,y} = x_{m,y} - m\ell_0$ en formant des crans. Si seuls les

crans simples de longueur $a_{\perp} = a_0$ sont autorisés, on parle alors du modèle RSOS (Restricted Solid On Solid), dans le cas où toutes les tailles de crans sont autorisées, il s'agit du modèle ASOS (Absolute Solid On Solid). Dans le modèle TSK, la création d'adatoms sur les terrasses est interdite, tout comme les "surplombs" ou crans parallèles aux bords de marches. Le modèle TSK est donc correct jusqu'à la température où les excitations de terrasses apparaissent.

La position des marches par rapport à leur position moyenne est décrite par $h_{m,y}$. L'énergétique des marches est pilotée par deux paramètres :

- l'énergie E_k de formation d'un cran simple,
- la constante d'interaction entre marches A (pour une interaction en $\frac{A}{\ell^2}$).

Les valeurs de ces paramètres peuvent être obtenues à partir de grandeurs statistiques telles que la distribution des largeurs de terrasses ou les fonctions de corrélation :

$$(I-3) \quad G(m, y) = \langle (h_{m,y} - h_{0,0})^2 \rangle$$

où $h_{0,0}$ est la position du site pris comme origine.

A partir de cette représentation microscopique, on peut élaborer des modèles permettant de décrire les faces vicinales. Ces modèles peuvent présenter une transition de phase, la transition rugueuse, que je vais maintenant présenter.

I-D. La transition rugueuse

I-D.1. Notion de transition rugueuse

Sur une face dense, à température nulle, la surface est plate. A température non nulle, il se forme des lacunes et des adatoms. A plus haute température, il apparaît à la surface des domaines plats à différentes hauteurs et délimités par des marches.

L'énergie libre d'une marche isolée sur une face dense s'écrit :

$$(I-4) \quad F = E_{\text{int}} - T.S$$

avec E_{int} l'énergie interne et S l'entropie. A suffisamment haute température, le terme entropique va compenser voire dépasser en valeur absolue le terme d'énergie interne. L'énergie libre d'une marche devenant négative, elles prolifèrent à la surface : c'est la **transition rugueuse** [12,13]. Pour une face dense, cette transition a été mise en évidence expérimentalement dans le cas de l'hélium solide en contact avec le superfluide [14,15].

I-D.2. La transition rugueuse sur les surfaces vicinales

Dans le cas des surfaces de haute symétrie, la transition rugueuse se produit à haute température (de l'ordre de grandeur de la température de fusion). Les faces vicinales ont une énergie de formation de défauts (0.13 eV pour la formation de crans sur les marches du Cu [16]) beaucoup plus faible que les faces denses (0.52 eV pour l'énergie de formation d'une lacune sur le Cu(100) [17]). Les surfaces vicinales peuvent donc être rugueuses pour des températures très inférieures à la température de fusion. On observe ainsi que la face Cu(1,1,11) est rugueuse à la température ambiante [10, 16].

A basse température (sous la température de transition rugueuse notée T_R) les marches sont pratiquement droites et équidistantes. A haute température (au dessus de T_R), les marches fluctuent fortement sous l'effet de l'excitation thermique. Ces deux régimes sont illustrés sur la Figure I-6 et la Figure I-7.

La transition rugueuse est une transition de phase appartenant à la classe d'universalité de Kosterlitz-Thouless [18]. De façon générale, les propriétés critiques de la transition rugueuse se résument en trois points [19] :

- La divergence logarithmique de la fonction de corrélation [12,20], qui pour un système isotrope, s'écrit :

$$(I-5) \quad \lim_{R \rightarrow \infty} G(R) \approx \begin{cases} \text{const} & \text{pour } T < T_R \\ K(T) \ln(R) & \text{pour } T \geq T_R \end{cases},$$

avec R la distance séparant deux points de la surface.

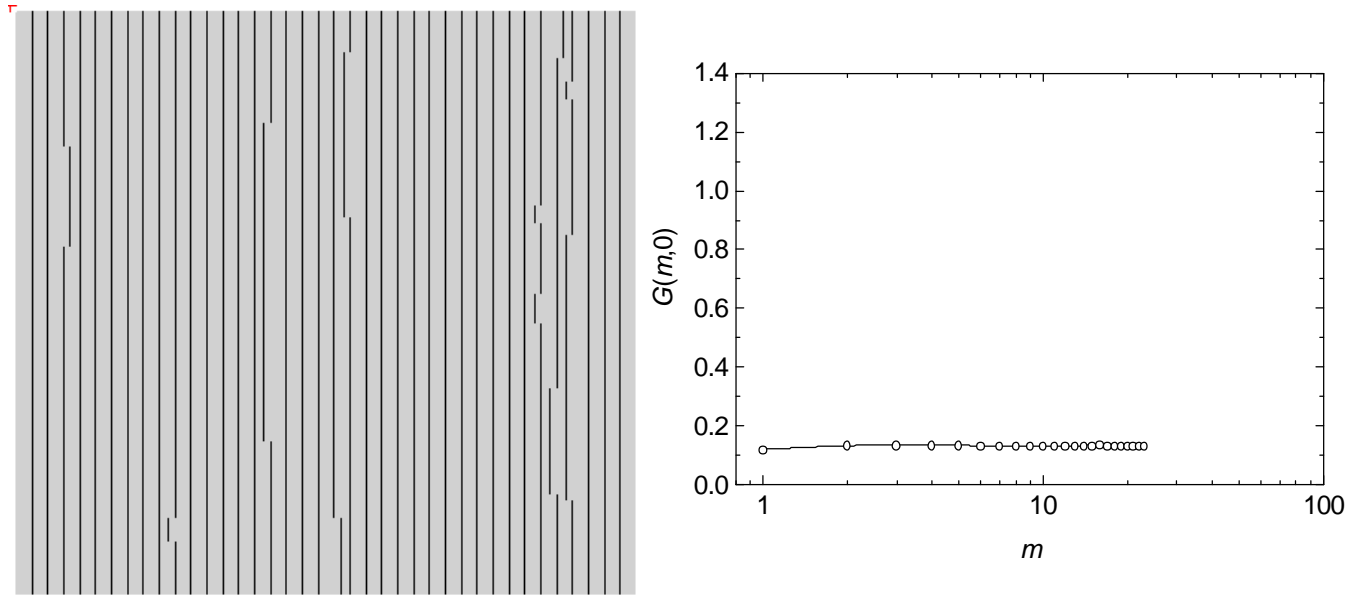


Figure I-6 : $T < T_R$

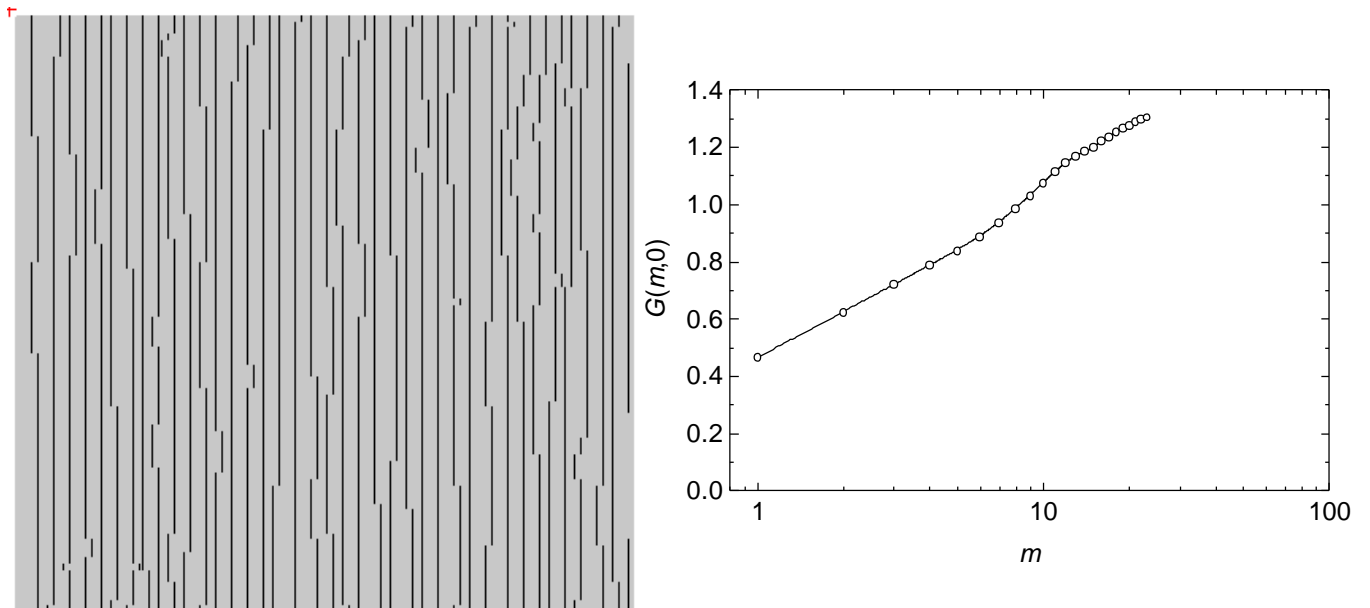


Figure I-7 : $T > T_R$

Gauche : Image $250\text{\AA} \times 250\text{\AA}$ obtenue par simulation Monte Carlo. Les traits noirs représentent la position des bords de marches sur une face (1,1,5). Les bords de marches sont orientés vers la droite.

Droite : Fonction de corrélation $G(m,0)$ mesurée sur l'image Monte Carlo adjacente. L'abscisse m est portée en échelle logarithmique

La constante $K(T)$ a une valeur bien définie à T_R [20] :

$$(I-6) \quad K(T) = \frac{2}{p^2} \quad .$$

- L'invariance d'échelle est réalisée pour toutes les températures supérieures à T_R .
- L'énergie libre F de formation des parois limitant les domaines de même hauteur est nulle pour $T \geq T_R$. De plus, F ainsi que toutes ses dérivés par rapport à T sont continues à la transition. Cette transition est d'ordre infini.

Afin de fixer les idées sur la transition rugueuse et plus particulièrement sur le lien entre la fonction de corrélation et l'aspect de la surface, des images d'une surface de Cu(1,1,5) obtenues par simulation Monte Carlo (cf. § II-C.4.) sont représentées Figure I-6 et Figure I-7 pour $T < T_R$ et $T > T_R$. Les paramètres énergétiques choisis pour ces simulations sont $A=70$ K et $E_k=1430$ K. La fonction de corrélation associée, dans la direction perpendiculaire aux marches, est également représentée.

On retrouve bien à partir de ces images la divergence logarithmique de la fonction de corrélation pour $T > T_R$, et la saturation pour $T < T_R$ (cf. Eq (I-5)). On peut également remarquer que la densité de crans augmente avec la température, mais l'aspect de la surface n'évolue pas de façon spectaculaire lors du passage de la transition.

I-E. Conclusion

Dans ce chapitre, une description à $T=0$ K a permis de définir les paramètres géométriques d'une surface vicinale. Du point de vue énergétique, le désordre thermique nécessite de prendre en compte l'énergie de formation d'un cran et les interactions entre marches que nous venons d'introduire.

La transition rugueuse a également été présentée car elle sera au centre de l'interprétation des résultats expérimentaux obtenus sur le Cu(1,1,5).

Différents modèles ont été proposés pour décrire les surfaces vicinales, le chapitre suivant sera consacré à la présentation de ces modèles et aux méthodes mises en œuvre pour les résoudre.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] M. E. Fisher et D. S. Fisher, *Phys. Rev.* **B 25** (1981) 3192.
- [2] N. C. Bartelt, J.L. Goldberg, T. L. Einstein et E. D. Williams, *Surf. Sci.* **273** (1992) 252.
- [3] J.M. Blakely et R.L. Schwoebel, *Surf. Sci.* **26** (1971) 321.
- [4] V. I. Marchenko et A. Ya. Parshin, *Sov. Phys. JETP* **52** (1980) 129.
- [5] C. Jayapraksh, C. Rottman, et W. F. Saam, *Phys. Rev.* **B 30** (1984) 6549.
- [6] M. D. Thompson et M. B. Huntington, *Surf. Sci.* **116** (1982) 522.
- [7] B. Krahl-Urban, E. A. Niekisch et H. Wagner, *Surf. Sci.* **64** (1977) 52.
- [8] L. Peralta, Thèse, Paris (1979).
- [9] Mécanique Quantique C . Cohen-Tannoudji, B. Diu et F. Laloë, page 1122.
- [10] L. Barbier, L. Masson, J. Cousty et B. Salanon, *Surf. Sci.* **345** (1996) 197.
- [11] E. E. Gruber et W. W. Mullins, *J. Phys. Chem. Solids.* **28** (1967) 875.
- [12] J. Villain et A. Pimpinelli : *Physique de la croissance cristalline*, éd. Eyrolles (Aléa Saclay 1995), p1.
- [13] J. Lapujoulade, *Surf. Sci. Rep.* **20** (1994) 191.
- [14] J. E. Avron, L. S. Balfour, G. G. Kuper, J. Landau, S. G. Lipson et L. S. Shulman, *Phys. Rev. Lett.* **45** (1980) 814.
- [15] S. Balibar et B. Castaing, *J. Phys. Lett.* **41** (1980) L329.
- [16] L. Masson, Thèse de l'Université Paris XI (1994).
- [17] P. Hecquet et B. Salanon, (communication privée)
- [18] F. Gallet, S. Balibar et E. Rolley, *J. Phys.* **48** (1987) 369.
- [19] B. Loisel, Thèse de l'Université Paris VII (1989).
- [20] J. Villain, D. R. Grempel et J. Lapujoulade, *J. Phys.* **F 15** (1985) 809.