

Chapitre 1

Surfaces et nanostructuration

1.1 Rappels de cours

L'étude et la réalisation de structures ou composants de taille nanométrique nécessite une bonne connaissance de la physique des surfaces pour au moins trois raisons :

(i) Un objet de taille finie est limité par des surfaces.

(ii) Les propriétés d'un matériau dépendent étroitement de sa structure atomique. Les atomes situés à la surface d'un matériau n'ayant pas le même environnement que les atomes situés au cœur du matériau (absence d'atomes dans le demi espace situé au dessus de la surface) les propriétés de surface d'un matériau différent a priori des propriétés de son volume. Ces effets de surface sont évidemment d'autant plus importants que la taille de l'objet considéré est faible (pour un cube de 1 cm^3 le rapport nombre d'atomes de surface/ nombre d'atomes de volume est d'environ 10^{-8} . Il devient de l'ordre de $1/2$ pour une structure constituée de 10^3 atomes!).

(iii) La plupart des nanostructures sont obtenues par dépôt à la surface d'un substrat où la matière peut s'organiser spontanément à l'échelle nanométrique ou par nanostructuration (spontanée ou artificielle) d'une surface initialement plane.

1.1.1 Description générale des surfaces

La façon la plus simple de créer une surface idéale consiste à considérer un monocristal infini dans les trois directions et de couper toutes les liaisons entre atomes situés de part et d'autre d'un plan infini fictif puis de séparer les deux «demi-cristaux» ainsi obtenus.

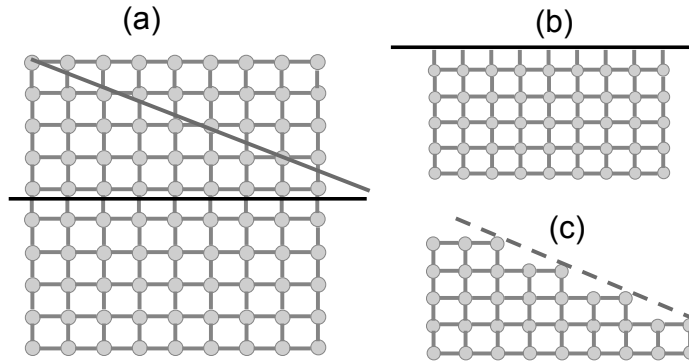


FIGURE 1.1.1 – (a) Cristal où sont matérialisés deux plans de coupe l'un parallèle à un plan dense (droite horizontale), l'autre parallèle à une direction quelconque (droite oblique), (b) Surface plane résultant d'un clivage parallèle à un plan dense, (c) Surface à marches résultant d'un clivage selon un plan quelconque.

Par ce processus on crée deux surfaces idéales qui rompent la périodicité du réseau cristallin dans la direction Oz perpendiculaire au plan de coupure (voir Fig. 1.1.1).

Dans le cas d'un cristal, le plan de coupe (appelé aussi plan de clivage) est généralement un plan dense caractérisé par de faibles valeurs des indices de Miller. Il est impossible en pratique d'obtenir des surfaces limitées par un plan cristallographique. Toute faible désorientation du plan de surface réel par rapport à un plan cristallographique dense va conduire à la formation de marches (Fig. 1.1.1c). On distingue en fait trois types de surfaces cristallines dont la nature peut être facilement illustrée à l'aide du modèle dit de Kossel (cristal de structure cubique simple obtenu comme un empilement de motifs cubiques). Sur ce modèle reporté sur la figure 1.1.2a certaines faces sont planes à l'échelle atomique (ces faces sont notées faces F pour « flat »), d'autres sont formées d'une alternance de terrasses planes et de marches dont la hauteur correspond à un motif (faces S pour « stepped »). Enfin il existe des faces rugueuses formées de crans (faces K pour « kinked »). Lorsque les marches ne sont pas parallèles à une direction dense où lorsqu'elles sont portées à haute température elles comportent des décrochements également appelés crans (Fig. 1.1.2b).

Soulignons qu'une surface idéale n'est en général pas l'état d'énergie minimale, ce qui induit deux types de phénomènes possibles : (i) une modification de quelques pour-cents de la distance entre plans réticulaires parallèles au plan de coupe (phénomène dit de relaxation schématisé sur la figure 1.1.2c), et (ii) un réarrangement des atomes de surface modifiant la

taille de la maille de surface (phénomène dit de reconstruction de surface schématisé sur la figure 1.1.2d). Le concept de surface idéale reste cependant important.

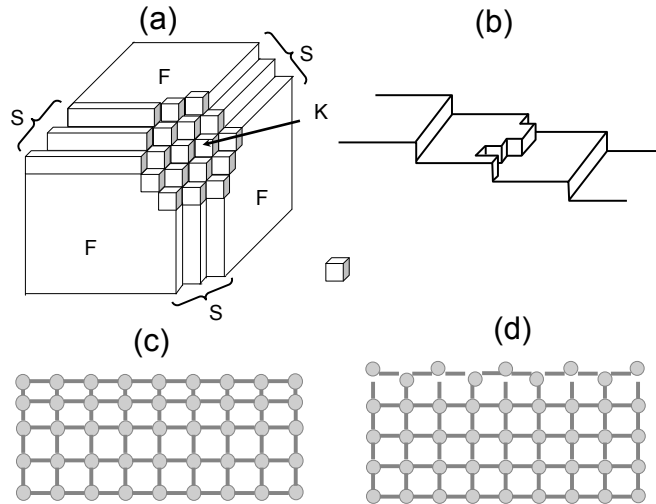


FIGURE 1.1.2 – (a) Cristal de Kossel construit à partir de cubes élémentaires, (b) Schématisation d'une surface vicinale comportant une marche crantée, (c) Phénomène de relaxation de surface, (d) Phénomène de reconstruction de surface.

1.1.2 Notion d'énergie de surface

Le processus de création de surface basé sur le clivage d'un solide (supposé infini) en deux parties (Fig. 1.1.1) a un coût en énergie. On appelle densité d'énergie de surface (notée généralement γ) l'énergie par unité d'aire nécessaire pour couper les liaisons interatomiques afin de séparer le solide en deux parties. A température nulle elle peut donc être exprimée sous la forme $\gamma = \frac{1}{2A} \sum_i n_i \varphi_i$ où φ_i sont les énergies de liaison interatomiques coupées, n_i le nombre de voisins de rang i et A l'aire de la surface considérée¹. Les énergies de surface ainsi calculées sont de l'ordre du Jm^{-2} . Les effets de relaxation ou de reconstruction (Fig. 1.1.2) entraînent des variations de densité d'énergie de surface de l'ordre de la dizaine de pour-cents par rapport à une surface idéale. Les énergies de surface sont très sensibles à une adsorption étrangère venant saturer certaines des liaisons coupées. Lorsque le solide est un cristal,

1. Le facteur 2 provient du fait que par clivage on crée deux surfaces.

l'anisotropie structurale conduit à une anisotropie de la densité d'énergie de surface dont la valeur dépend alors de l'orientation de la surface. On peut montrer que la forme d'équilibre d'un petit cristal résulte de cette anisotropie d'énergie de surface (théorème de Wulff).

Soulignons enfin que si l'énergie interne d'une phase volumique peut s'écrire usuellement sous la forme $U = TS - PV + \sum_i \mu_i N_i$ (et sa variation $dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dN_i$) où T est la température, S l'entropie, P la pression, V le volume, μ_i les potentiels chimiques des espèces i et N_i le nombre de particules du composant i , la surface présente un excès d'énergie libre par rapport au volume que l'on peut écrire sous la forme $U^{surf} = TS^{surf} + \gamma A + \sum_i \mu_i N_i^{surf}$ où les grandeurs extensives X^{surf} représentent les excès à la surface des grandeurs X . En d'autres termes pour le système complet on a $X^{syst} = X^{vol} + X^{surf}$ pour toute grandeur extensive.

Soulignons que deux processus permettent d'augmenter l'aire de la surface d'un solide. On peut soit créer de la surface par clivage (le travail isotherme de création de surface à déformation constante définit alors l'énergie de surface $dW^{cliv} = \gamma dA$), soit créer de la surface par déformation élastique (et définir ainsi un travail isotherme de déformation de surface à nombre d'atomes constant). Ces deux quantités n'ont aucune raison d'être identiques soit $dW^{def} \neq dW^{cliv}$.

1.1.3 Nanostructuration de surface

La croissance auto-organisée d'objets de tailles nanométriques (ou nano-objets) sur des surfaces préalablement nanostructurées est un outil de nano fabrication maintenant commun. Les nano-objets sont alors arrangés selon un réseau dont la périodicité est dictée par la nanostructuration de surface. La nanostructuration de surface peut être naturelle (c'est-à-dire résultant de processus dynamiques spontanés de surface) ou artificielle (c'est-à-dire obtenue par lithographie et gravure). La façon la plus simple d'obtenir une surface structurée est d'utiliser une surface vicinale dont les marches forment un réseau sur lequel peuvent croître ou être déposés les nano-objets. Les reconstructions de surface et/ou l'organisation spontanée d'une surface en domaines périodiques peuvent également permettre de créer des zones où des nano-objets se formeront spontanément. Enfin il existe divers types d'instabilités de croissance permettant sur une surface vicinale de créer du méandrage de marches (Fig. 1.1.3e) ou de regrouper les marches en paquets de marches (Fig. 1.1.3f) jusqu'à l'éventuelle obtention d'un facettagage de surface (Fig. 1.1.3d).

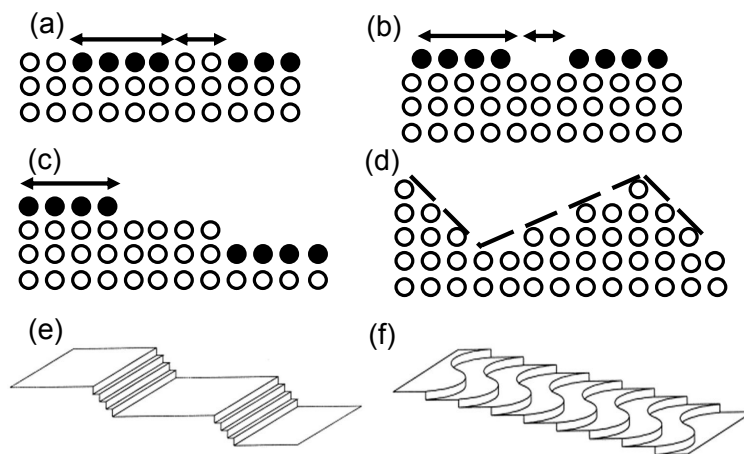


FIGURE 1.1.3 – Exemples divers de nanostructuration de surface (a) Domaines de surface caractérisés par des reconstructions de surface différentes, (b) Domaines de surface formés par adsorption d'une espèce étrangère, (c) Domaines de surface formés par une surface vicinale dont les marches séparent des terrasses de structures cristallographique de surface différentes, (d) Surface facettée, (e) Instabilité de méandrage de marches (ici en phase), (f) instabilité de mise en paquets de marches.

1.2 Exercices sur les surfaces

Les exercices 1.2.1 et 1.2.2 ont pour simple objectif d'introduire les concepts d'énergie de surface et de surface à marches ainsi que quelques ordres de grandeur.

L'exercice 1.2.3 permet de décrire plusieurs types de surfaces vicinales dans le cas d'un cristal cubique à faces centrées (cfc).

L'objectif de l'exercice 1.2.4 est de calculer la densité d'énergie de surface γ dans un modèle de liaisons coupées et de mettre en évidence l'anisotropie de γ . Pour des raisons pédagogiques l'exercice considère un cristal bidimensionnel (dont la surface est donc en fait une lisière!) dans le cadre d'un modèle simplifié où les unités formant le cristal sont des petits carrés. L'exercice permet, au delà du calcul à température nulle, d'aborder succinctement les effets de température sur γ ainsi que d'introduire la notion de transition rugueuse de surface.

L'exercice 1.2.5 permet d'aborder le calcul de la densité d'énergie de surface d'une face vicinale et d'introduire le concept d'énergie de marche comme l'énergie nécessaire pour créer une marche de hauteur atomique

sur une surface plane. Le modèle permet également d'introduire la notion d'interaction entre marches.

L'exercice 1.2.6 aborde les différents types de sites de surface et en particulier la notion de cran. Utilisant un modèle de Kossel (voir Fig. 1.1.2) on montre que divers types de sites coexistent à la surface. Ces sites diffèrent par le nombre de voisins qu'ils offrent à toute unité de croissance les occupant. L'un de ces sites (le cran) joue un rôle particulier puisqu'il correspond au lieu d'échange, à l'équilibre, entre la vapeur et la surface du cristal.

L'exercice 1.2.7 aborde l'étude thermodynamique des fluctuations d'une marche sur un cristal. En effet les marches atomiques sont susceptibles de fluctuer en position et en forme. On montre ainsi que l'énergie d'une marche est une fonction décroissante de la température et qu'il existe une température critique au delà de laquelle la création d'une marche n'a aucun coût. Au delà de cette température (dite de transition rugueuse) des marches peuvent se créer spontanément sur la surface qui devient ainsi rugueuse à l'échelle atomique.

La densité d'énergie de surface, définie à partir du travail isotherme de création de surface lors d'un processus de clivage, ne doit pas être confondue avec le concept de contraintes de surface défini à partir du travail isotherme de déformation de surface à nombre d'atomes de surface constant. En effet, pour un solide, il n'y a aucune raison pour que le travail de création de surface soit identique au travail de déformation de surface. Ainsi l'exercice 1.2.8 introduit-il la différence entre ces deux concepts fondamentaux. Cette différence est également illustrée par la discussion basée sur l'exercice 1.2.9.

Les exercices 1.2.10 et 1.2.11 reviennent sur les concepts de densité d'énergie de surface et de contraintes de surface définis comme des grandeurs d'excès (au sens de Gibbs). En d'autres termes ces grandeurs de surface peuvent être définies à partir de la différence entre une quantité physique caractérisant le système réel (formé d'un volume et d'une surface) et la même quantité physique caractérisant un système idéal sans surface. Le cas particulier traité dans l'exercice 1.2.11 est basé sur un modèle simple d'atomes liés par des ressorts. Il permet de montrer analytiquement combien les concepts d'énergie de surface spécifique et de contraintes de surface sont différents.

Enfin l'exercice 1.2.12 permet d'établir que dans le cas d'un liquide les deux notions de densité d'énergie de surface et de contraintes de surface convergent vers la même quantité appelée tension de surface. Ceci explique pourquoi beaucoup d'auteurs confondent malheureusement encore ces deux concepts.

1.2.1 Ordre de grandeur d'une énergie de surface

Enoncé :

On donne l'enthalpie de sublimation de l'argent $\Delta H=300 \text{ kJ.mole}^{-1}$. Sachant que l'argent est un métal cubique faces centrées (cfc) dont le paramètre est $a=0.40863 \text{ nm}$, calculer les énergies de surface des surfaces (111), (110) et (100) dans un modèle de liaisons rompues en ne considérant que les premiers voisins.

Corrigé :

Dans un matériau cubique face centrées un atome situé dans un plan (111) a six premiers voisins dans le plan, trois au dessus et trois en dessous (voir appendice). Le nombre de voisins est donc de douze. L'énergie par liaison peut donc être évaluée comme $J = \Delta H/12N_{av}$. où N_{av} est le nombre d'Avogadro. Trois liaisons entre premiers voisins doivent donc être coupées pour générer 2 surfaces (111). Il vient donc naturellement : $E_s = \frac{3J}{2} = \frac{3\Delta H}{12N_{av}}$.

Notant N_{111} le nombre d'atomes dans un plan (111), l'énergie de la surface (111) devient $\gamma_{111} = N_{111}E_s = \frac{N_{111} \Delta H}{N_{av} \cdot 4}$. Pour un cristal cfc le nombre d'atomes *par maille* s'écrit :

$$N_{111} = \frac{3(1/6) + 3(1/2)}{(1/2) \cdot \text{Base} \cdot \text{Hauteur}} = \frac{2}{(1/2)\sqrt{2}a [(\sqrt{3}/2) \sqrt{2}a]}$$

Ainsi avec les données de l'énoncé il vient $\gamma_{111} = 620 \text{ mJ.m}^{-2}$.

De même on obtient $\gamma_{100} = N_{100} \frac{\Delta H}{2N_{av}} = 705 \text{ mJ.m}^{-2}$ avec $N_{100} = \frac{4*(1/4)}{a^2}$
 et $\gamma_{110} = N_{110} \frac{\Delta H}{3N_{av}} = 770 \text{ mJ.m}^{-2}$ avec $N_{110} = \frac{4*(1/4)}{a^2\sqrt{2}}$.

1.2.2 Angle de coupe d'une surface vicinale et densité d'atomes en surface

Enoncé :

Soit une surface vicinale de Si(001) formée de marches monoatomiques séparées d'une distance $L= 50 \text{ nm}$. On donne le paramètre cubique du Silicium $a=0.543 \text{ nm}$.

1. Calculer l'angle de coupe θ .
2. Calculer le nombre d'atomes par unité d'aire (001).

Corrigé :

Le silicium cristallise dans le système diamant (voir appendice). La hauteur

d'une monocouche h correspond donc au quart de la constante de réseau a soit 0.136 nm.

1. L'angle de coupe est donné par $\tan(\theta) = h/L = 0.136/50$. L'angle de coupe est donc de 0.156° .
2. La densité d'atomes en surface dans le plan (001) est simplement donnée par $2/a^2$ soit $6.78 \cdot 10^{18}$ atomes de silicium par m^2 .

1.2.3 Surfaces atomiquement planes, surfaces vicinales d'un cristal cfc

Enoncé :

On considère un cristal cfc de paramètre cristallographique a . Représenter une coupe de ce cristal selon un plan (110) puis représenter sur ce plan la trace des plans (001), (117), (115), (113), (111), (335), (443), (331) et (110). On supposera que pour des raisons énergétiques, il n'est pas possible de couper des atomes et, lorsque on aura le choix, on privilégiera les surfaces d'énergie minimale. Quelle est la nature de ces faces (atomiquement planes, vicinales) ?

Corrigé :

La figure 1.2.1 représente la coupe selon un plan (110) d'un cristal cfc. Sont représentés les atomes appartenant au plan (110) (c'est-à-dire sur le cube élémentaire représenté en bas de la figure 1.2.1 les atomes appartenant aux sommets du cube et au plan (110) ainsi que les atomes situés au centre des faces basales et sommitales du cube). Sont également représentées les projections des atomes situés au centre des faces basales du cube. Ainsi sur la figure 1.2.1 la distance entre deux atomes dans la direction $[110]$ est $a\sqrt{2}/2$, alors qu'elle est de a dans la direction $[\bar{1}10]$. Compte tenu de la définition des indices de Miller, il suffit, pour tracer une face (hhl) , de choisir un atome origine arbitraire sur la coupe de la figure 1.2.1 puis de tracer une droite entre cet atome origine et un autre atome situé à la distance l/h (en unités $a\sqrt{2}/2$) dans la direction horizontale $[110]$ et 1 (en unités a) dans la direction verticale $[\bar{1}10]$. Les faces (001) et (111) sont ainsi facilement dessinables car la droite ainsi dessinée est tangente à tous les atomes formant la face qui est donc plane à l'échelle atomique. Il n'en est pas de même des autres faces. Puisqu'il n'est pas possible, pour des raisons énergétiques, de couper des atomes en deux parties, les surfaces sont en fait formées de parties planes (tangentes aux atomes) séparées par des marches de hauteur atomique. Les faces les moins énergétiques sont celles qui ont les marches les