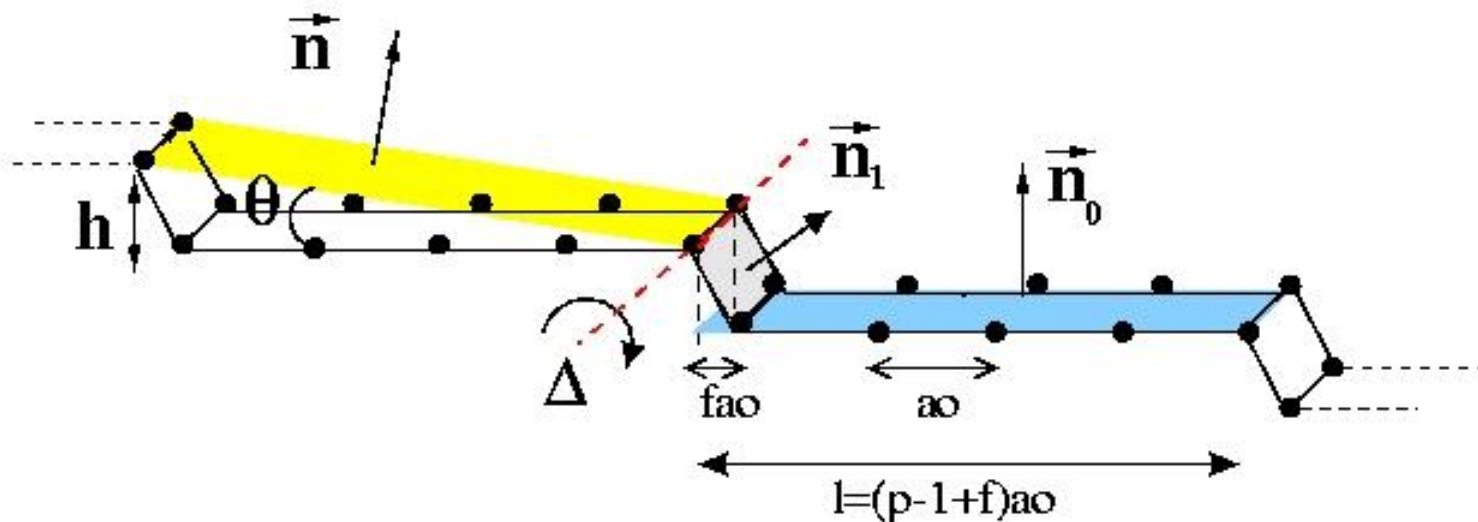


Morphologie et énergétique des surfaces vicinales de métaux de transition

Cyrille Barreteau



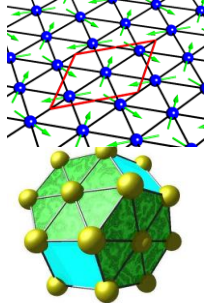
Parcours Scientifique

91-95 Thèse sur la microscopie électronique (ONERA)

95-97 Post-doc sur le développement d'une méthode de liaisons fortes (CEA)

97-98 Post-doc sur la transition de phase $(3 \times 3) \leftrightarrow (\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ de Sn/Ge(111)
(Trieste)

98 Embauche au CEA



Magnétisme

Modèles: Hubbard+HF
+Coulomb intersite

Petits agrégats

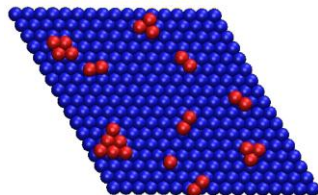
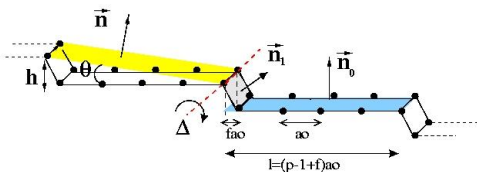
structure et magnétisme

Surfaces vicinales

Énergétique: marches, crans ...
Structure électronique
Propriétés vibrationnelles
Stabilité

Diffusion & croissance

Calcul de barrières statiques
Dynamique moléculaire
Monte Carlo cinétique

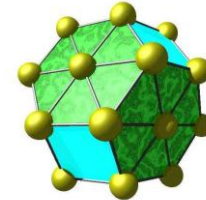


Le fil directeur

$$E_{\text{tot}}(R_1, R_2, \dots, R_N)$$

Énergétique

Structure atomique



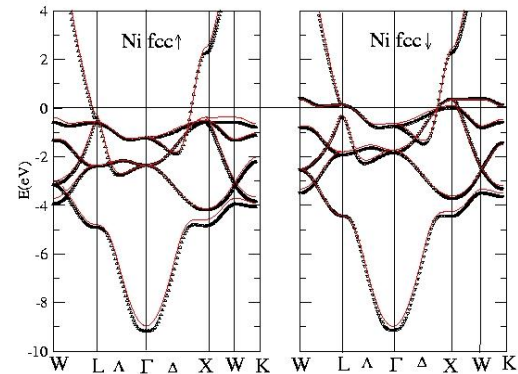
Modèles

Propriétés physiques

Structure électronique

Magnétisme

Structure vibrationnelle

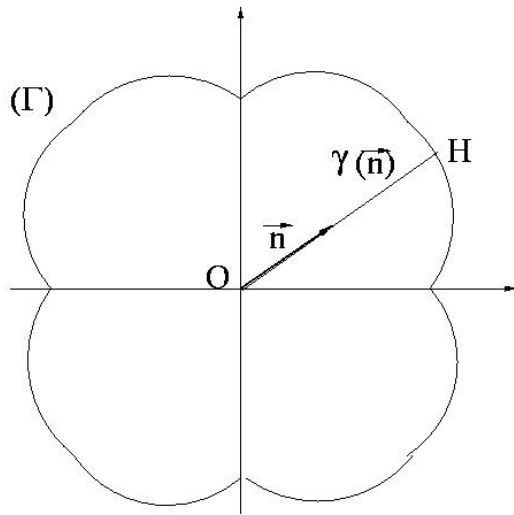


Morphologie et énergétique des surfaces vicinales de métaux de transition.

Morphologie et Énergétique

Théorème de Wulff

(1901)



γ -plot



Forme d'équilibre
d'un cristal

$$\text{Min} \left(\iint_{\Sigma} \gamma(\vec{n}) dS \right) \text{ avec } V = \text{constante}$$

Conséquences du théorème de Wulff

La bonne fonction énergétique: f
énergie de surface par unité de surface projetée (sur un plan de référence)

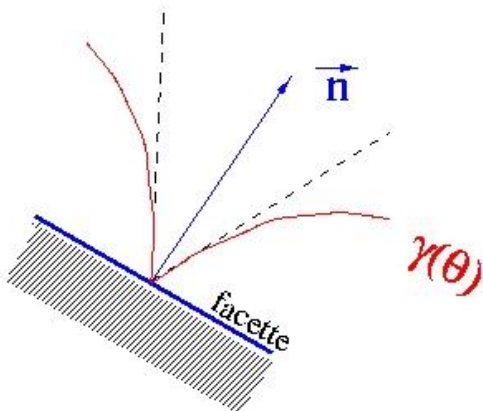
Le cristal a une forme convexe ainsi que la fonction f

$$X = -\frac{1}{\lambda} \frac{\partial f}{\partial h_x} ; Y = -\frac{1}{\lambda} \frac{\partial f}{\partial h_y} ; Z = \frac{1}{\lambda} \left(f - h_x \frac{\partial f}{\partial h_x} - h_y \frac{\partial f}{\partial h_y} \right)$$

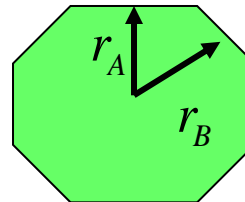
Le multiplicateur de Lagrange est le potentiel chimique

Construction géométrique de Wulff

Facettes correspondent aux points de rebroussement de l'énergie de surface

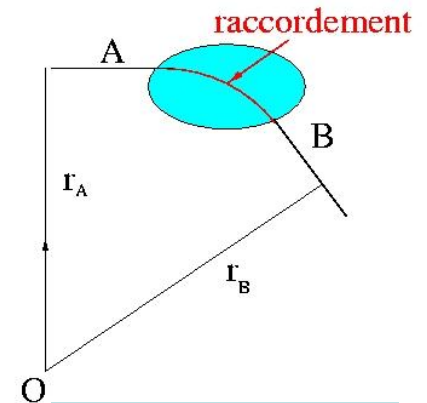


Forme d'équilibre polyèdre convexe



$$\frac{r_A}{r_B} = \frac{\gamma_A}{\gamma_B}$$

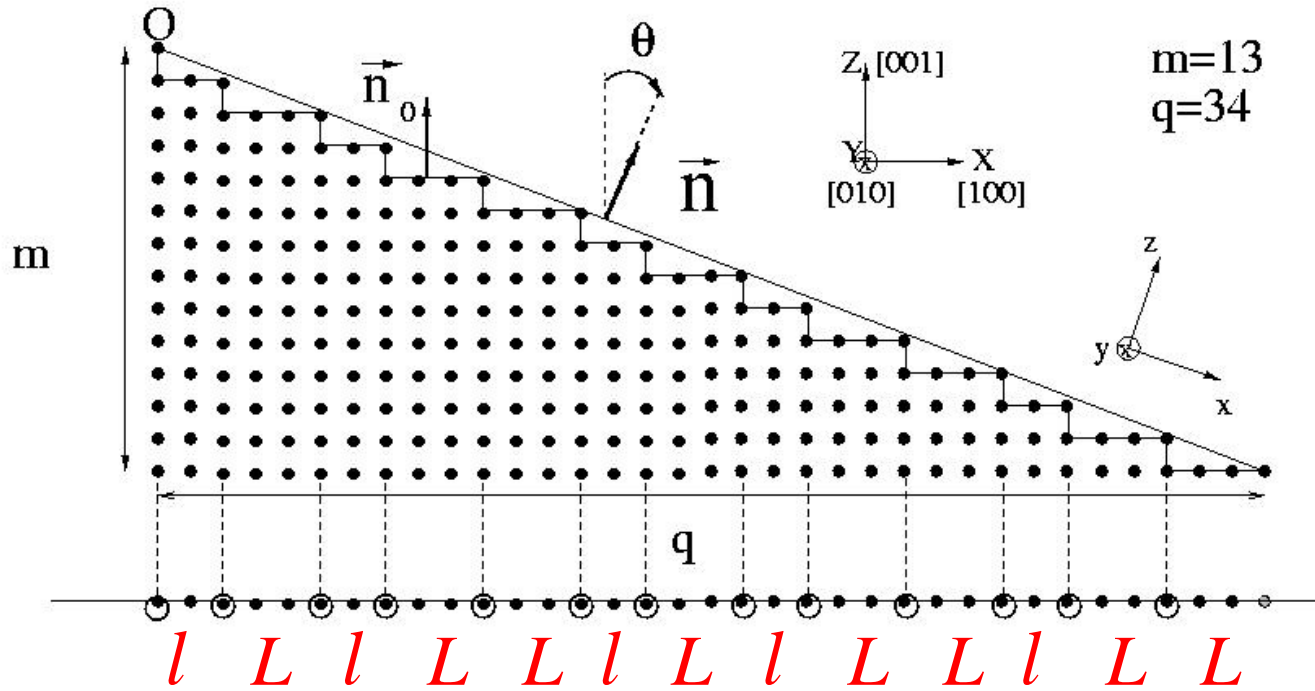
Raccordement (anguleux ou doux) de 2 facettes



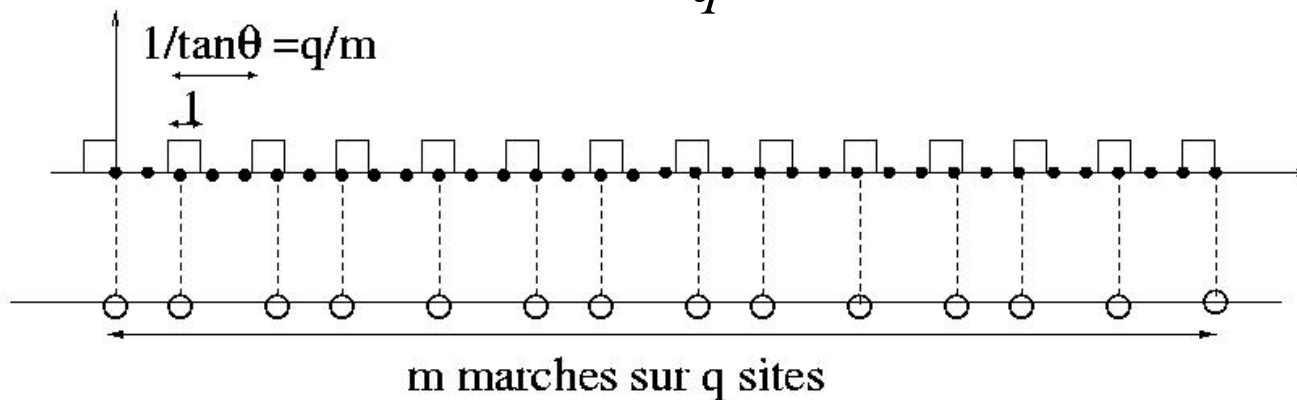
Herring (1951)

Description géométrique d'une surface vicinale

Coupe du réseau cubique par un angle θ quelconque

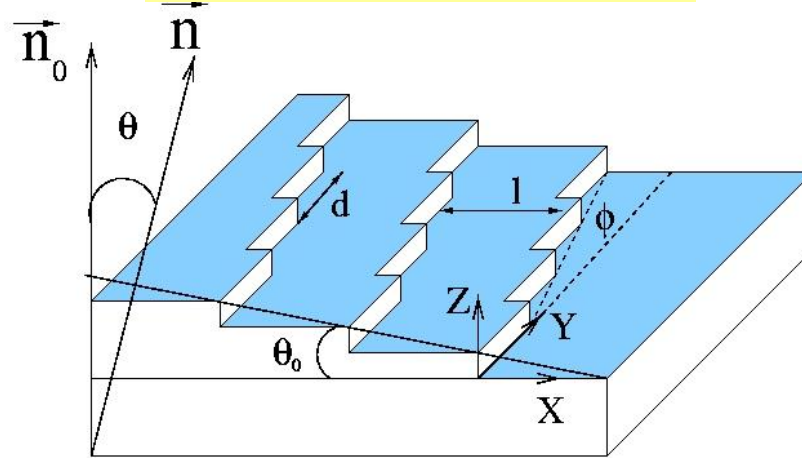


Concentration de marches $\tan \theta = \frac{m}{q}$ Largeur des terrasses $\left\{ \begin{array}{l} l = E\left(\frac{q}{m}\right) \\ L = l + 1 \end{array} \right.$



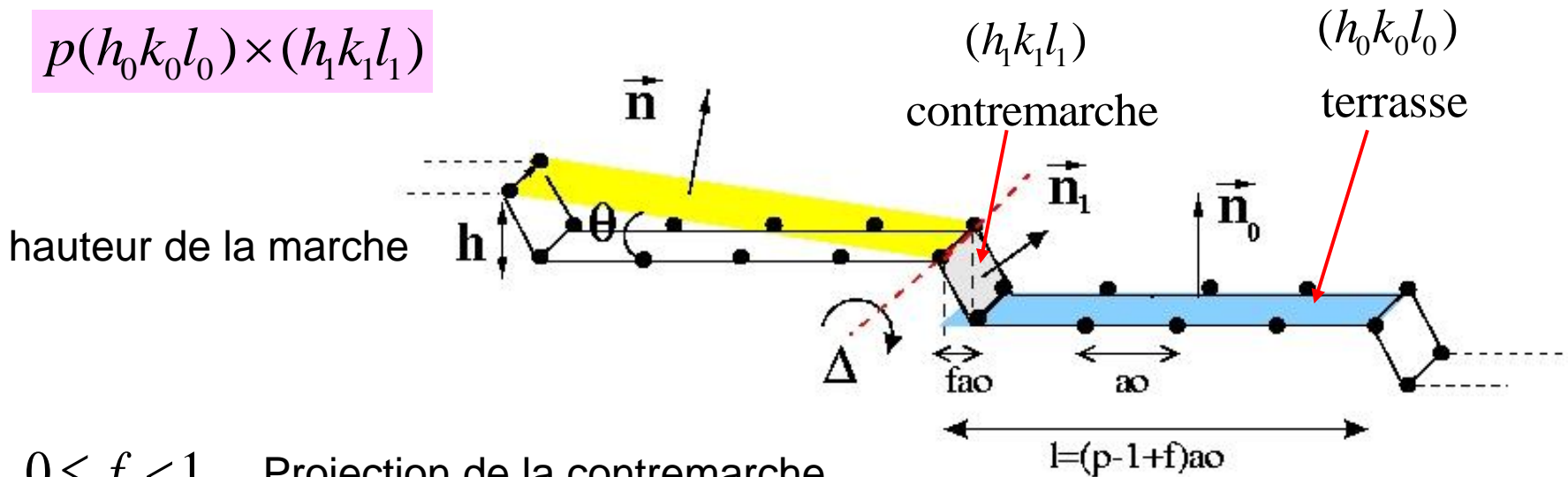
Description géométrique d'une surface vicinale

Surface vicinale crantée



Surface vicinale du réseau cubique à faces centrées

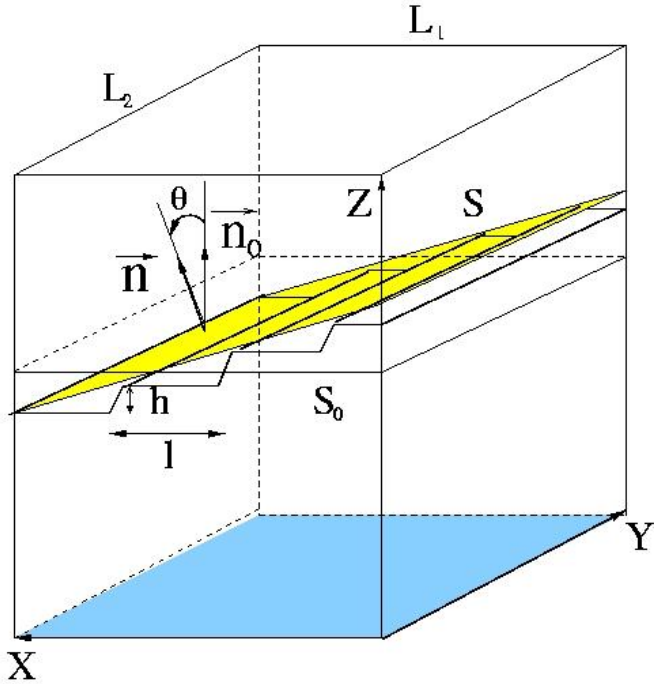
$$p(h_0k_0l_0) \times (h_1k_1l_1)$$



$0 \leq f < 1$ Projection de la contremarche

p Nombre de rangées atomiques dans la terrasse

Les grandeurs énergétiques de surface

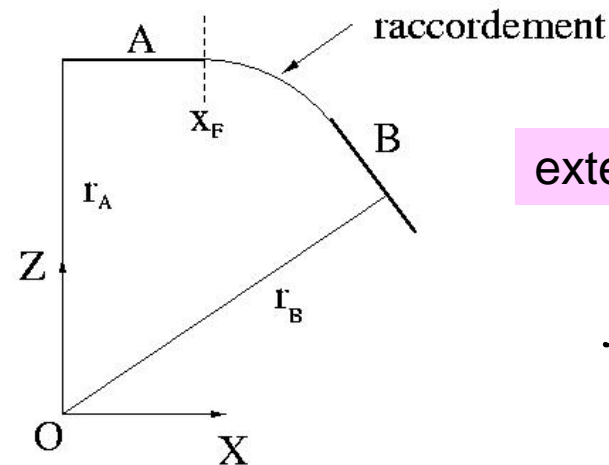
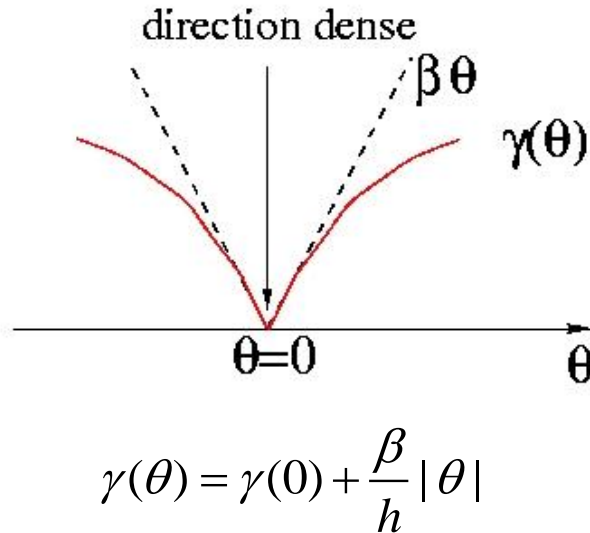


énergie de surface par unité de surface projetée

$$f(\tan \theta) = \frac{\gamma(\vec{n})}{\cos \theta} = \gamma(\vec{n}_0) + \frac{\beta}{h} |\tan \theta|$$

$\gamma(\vec{n})$ énergie de surface par unité de surface

β énergie de marche par unité de longueur



extension de la facette

$$x_F = \frac{r_A}{h} \frac{\beta_A}{\gamma_A}$$

Les modèles énergétiques

Liaisons fortes

Hamiltonien

$$H = T + \sum_i V_i(r - R_i)$$

base

$$|n\rangle = |i\lambda\rangle \quad ; \quad \lambda = s, p(x, y, z), d(xy, yz, zx, x^2 - y^2, 3z^2 - r^2)$$

10 intégrales de sauts

$$\langle i\lambda | H | j\mu \rangle \quad i \neq j$$

(approximation à 2 centres)

$$R_{ij} // Oz$$

3 termes intra-atomiques

$$\langle i\lambda | H | i\lambda \rangle$$

$$\left\{ \begin{array}{l} ss\sigma, sp\sigma, sd\sigma, pp\sigma, pp\pi, dd\sigma, dd\pi, dd\delta = \beta_{SK} \\ \beta_{SK} = \beta_{SK}(R) f_c(R) \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \mathcal{E}_s \quad \varepsilon_{i\lambda} = a_\lambda + b_\lambda \rho_i^{2/3} + c_\lambda \rho_i^{4/3} + d_\lambda \rho_i^2 \\ \mathcal{E}_s \quad \rho_i = \sum_{j \neq i} \rho(R_{ij}) f_c(R_{ij}) \\ \mathcal{E}_s \end{array} \right.$$

équation de Schrödinger

$$H | \alpha \rangle = E_\alpha | \alpha \rangle \quad | \alpha \rangle = \sum_m c_{m,\alpha} | m \rangle$$

orthogonal

$$\langle n | m \rangle = \delta_{nm}$$

$$HC_\alpha = E_\alpha C_\alpha$$

$$\langle n | m \rangle = S_{nm}$$

$$HC_\alpha = E_\alpha SC_\alpha$$

Non-orthogonal

Définition des grandeurs locales

$$N_n = \sum_{\alpha \text{ occ}} \sum_m c_{n,\alpha}^* S_{nm} c_{m,\alpha}$$

Les modèles énergétiques

Énergie totale

$$E_{\text{tot}} = \sum_{\alpha} E_{\alpha} f(E_{\alpha}) \quad f(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_f}{k_B T}\right)}$$

Correction entropique

$$E_{\text{tot}}(T = 0) \approx E_{\text{tot}}(T) - \frac{1}{2} T S_e$$

Neutralité de charge locale

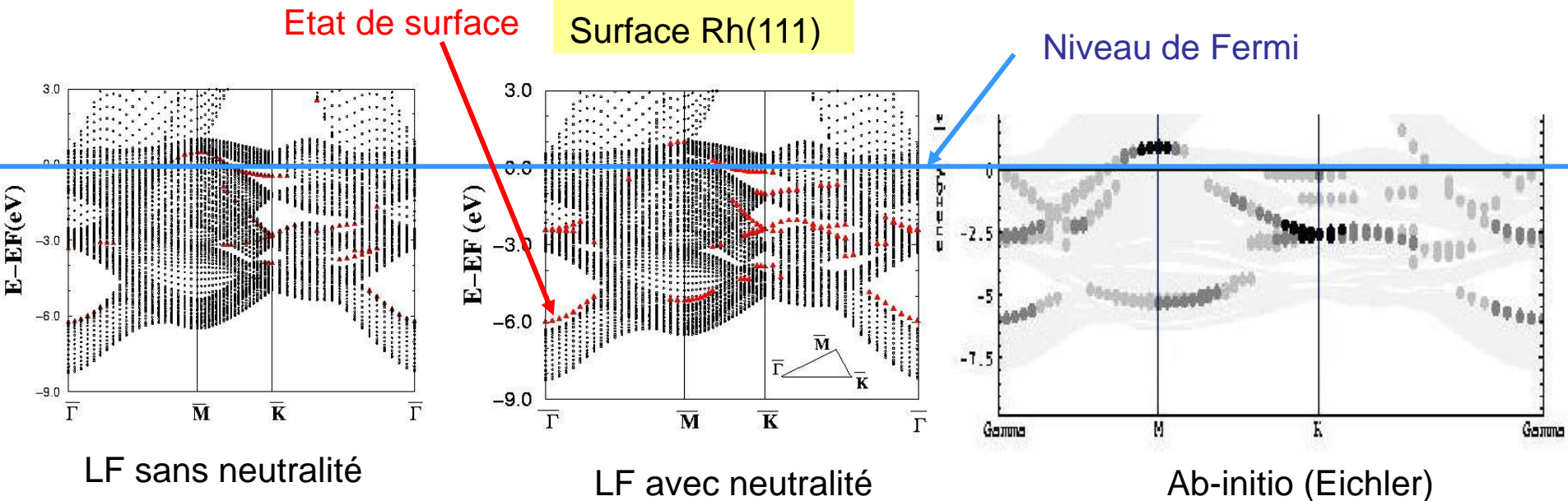
$$\delta V_{ij}^{\lambda\mu} = \langle i\lambda | \delta V | j\mu \rangle = \frac{1}{2} (\delta V_i + \delta V_j) S_{ij}^{\lambda\mu}$$

$$E_{\text{tot}} = \sum_{\alpha} E_{\alpha} f(E_{\alpha}) - E_{\text{dc}}$$

$$E_{\text{dc}} = N \sum_i \delta V_i + \frac{1}{2} \sum_i \delta V_i \delta N_i$$

Interaction de Coulomb locale

$$\delta V_i = U \delta N_i$$



Les modèles énergétiques

Potentiels empiriques

$$E = \sum_{\substack{i,j \\ R_{ij} < R_c}} W(R_{ij}) f_c(R_{ij}) + \sum_i \underbrace{F(\rho_i)}_{\text{Fonction d'immersion}} \quad \rho_i = \sum_{j \neq i} \underbrace{g(R_{ij}) f_c(R_{ij})}_{\text{Fonction « densité »}}$$

R_c : rayon de coupure

f_c : fonction de coupure

Fonction d'immersion

Fonction « densité »

$$\rho_i = Z_i^1 + Z_i^2 g_2 \quad g(R_1) = 1$$

(réseau rigide)

Second moment

$$F(\rho) = -\xi \sqrt{\rho}$$

EAM/EMT

$$F(\rho) = \dots$$

Second moment modifié

$$F(\rho) = -\xi \rho^\alpha$$

Approximation harmonique

Matrice dynamique

$$D_{ij}^{\alpha\beta} = \frac{1}{M} \frac{\partial^2 E}{\partial r_i^\alpha \partial r_j^\beta}$$

Energie libre vibrationnelle

$$F_{\text{vib}} = k_B T \int_0^{+\infty} \ln \left(2 \sinh \frac{h\nu}{2k_B T} \right) n(\nu) d\nu$$

Les modèles énergétiques

Potentiel de paires effectif (Ising)

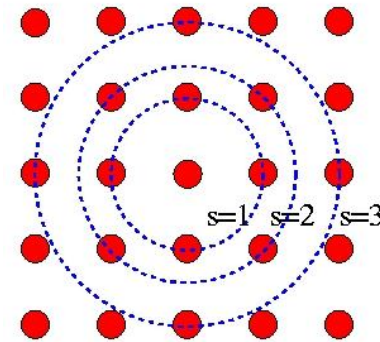
Energie totale

$$E_{\text{tot}} = - \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} V_{ij}$$

$2V_{ij}$ énergie de la liaison ij

Réseau rigide

$$E_{\text{tot}} = - \sum_i \left(\sum_{s=1}^{n_s} Z_s^i V_s \right)$$



Sphères de coordination

Réseau CFC

V_1, V_2, V_3 déterminés à partir des 3 énergies de surface (Vitos *et al.*)

$$\begin{cases} E_{111} = 3V_1 + 3V_2 + 12V_3 \\ E_{001} = 4V_1 + 2V_2 + 16V_3 \\ E_{110} = 6V_1 + 4V_2 + 20V_3 \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} V_1 = E_{110} - E_{111} - \frac{1}{2} E_{001} \\ V_2 = \frac{2}{3} E_{111} - \frac{1}{2} E_{001} \\ V_3 = \frac{1}{2} \left[E_{111} - \frac{3}{2} (E_{110} - E_{001}) \right] \end{cases}$$

Modélisation d'une surface

réseau réel

Objet bidimensionnel

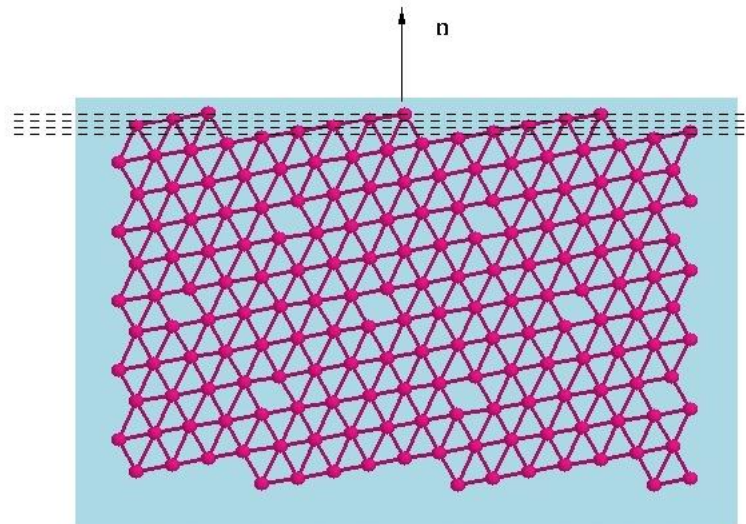
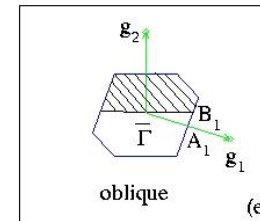
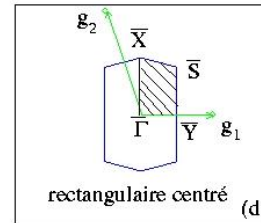
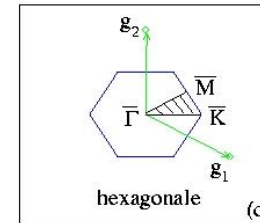
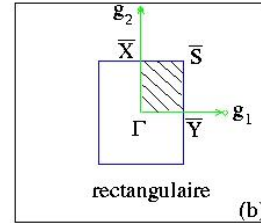
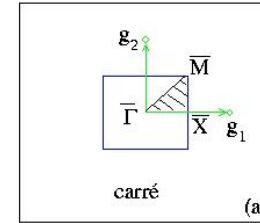
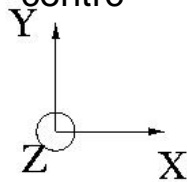
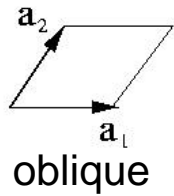
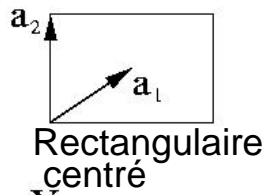
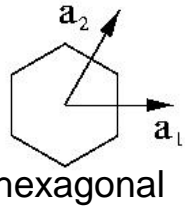
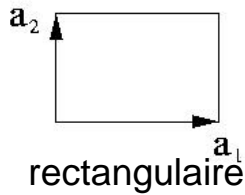
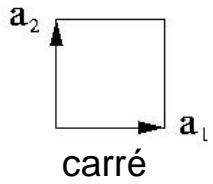
réseau réciproque

$$|\vec{k}_{//}, l\lambda\rangle = \frac{1}{\sqrt{N_s}} \sum_{i \in l} \exp(i\vec{k}_{//} \cdot \vec{R}_{i//}) |i\lambda\rangle$$

// vecteur d'onde dans la PZBI
 en pratique: points $k_{//}$ spéciaux

$$H(\vec{k}_{//}) \quad D(\vec{k}_{//})$$

Méthode des couches



Le calcul des énergies en pratique

énergie de surface

$$E_{\text{surf}} = \frac{E_{\text{couche}} - N_a E_{\text{volume}}}{2}$$

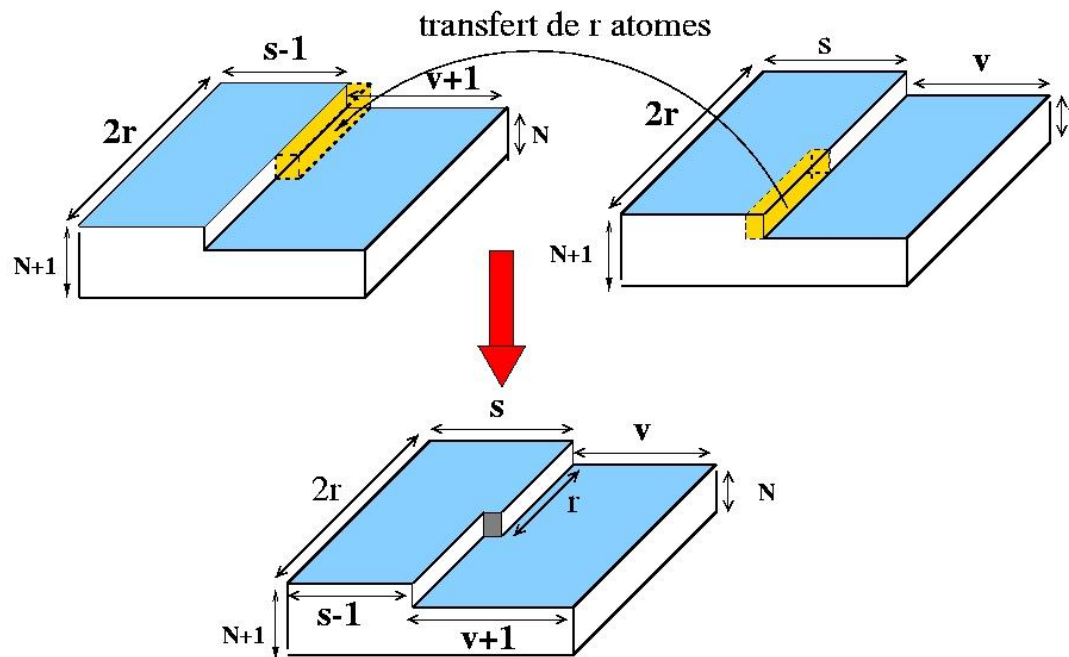
Nombre de couches atomiques

énergie de marche

$$E_{\text{marche}}(p) = E_{\text{surf}}(p) - (p-1+f)E_{\text{surf}}(\infty)$$

énergie de cran

(Feibelman)



$$4E_{\text{cran}} = 2E_{\text{couche,c}} - [E_{\text{couche}}(s, v) + E_{\text{couche}}(s-1, v+1)]$$

Les interactions entre marches

$$\beta = \beta(\theta) = \beta(l)$$

entropique

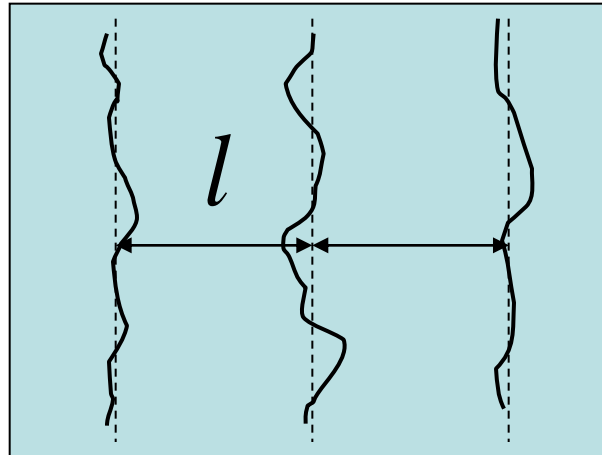
Non-croisement des marches

$$1/l^2$$

élastique

Relaxation atomique

$$1/l^2$$



dipôle-dipôle

dipôle électrique en bord de marche

$$1/l^2$$

electronique

oscillation de Friedel

$$\frac{\cos(2k_F l + \varphi)}{l^n}$$

phononique

Attractive?

Les interactions entre marches

L'énergie de marche dépend de la vicinalité

$$\frac{\gamma(\vec{n})}{\cos \theta} = \gamma(\vec{n}_0) + \frac{\beta(\theta)}{h} |\tan \theta|$$

$$\beta(\theta) = \beta(0) + \delta_m^{\text{int}}(\theta)$$

Énergie d'une marche isolée

$$\beta(0) \approx \text{qq dixièmes eV}$$

$$\delta_m^{\text{int}} \approx \text{qq centièmes, millièmes eV}$$

Énergie d'interaction d'un train de marche

Interaction inférieure au meV au-delà de 5-10 rangées atomique

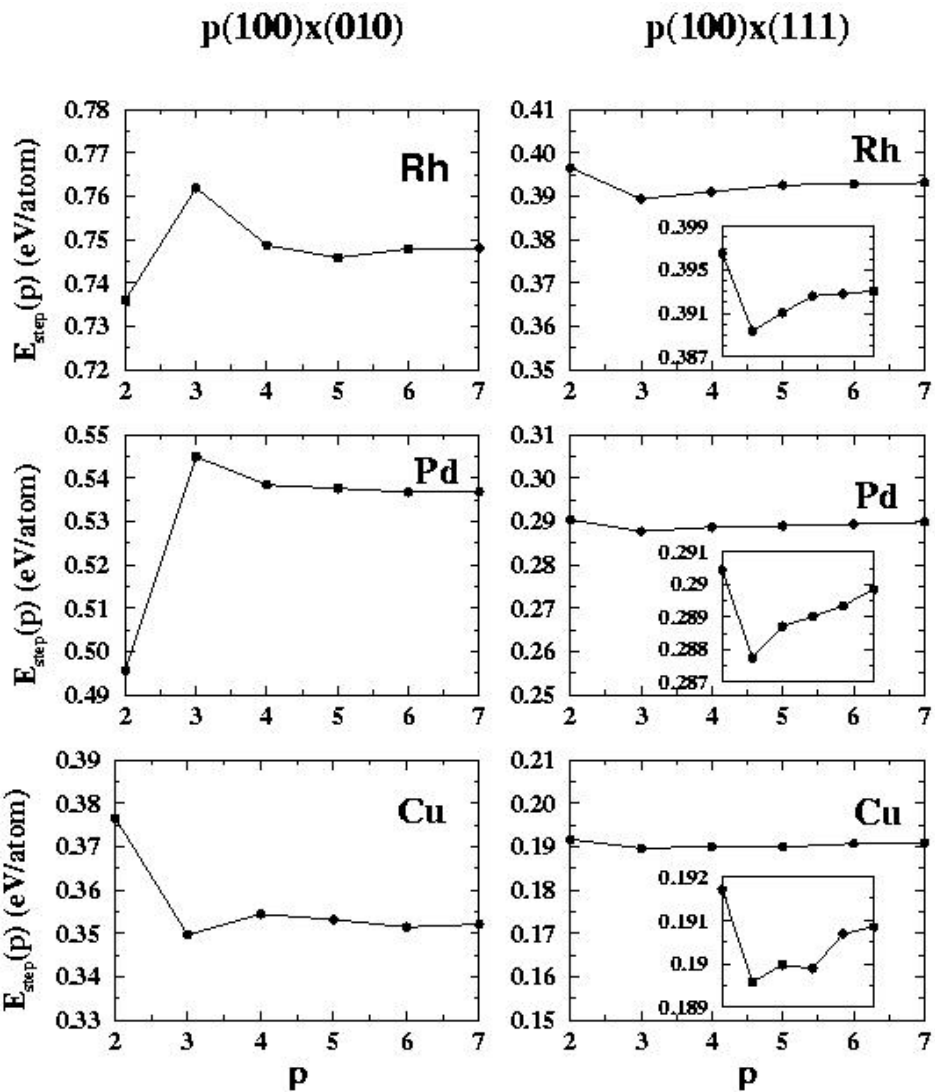
$$\frac{\gamma(\vec{n})}{\cos \theta} = \gamma(\vec{n}_0) + \frac{\beta(0)}{h} |\tan \theta| + \frac{g_{\text{int}}}{h^3} + \frac{g'_{\text{int}}(\theta)}{h^3} |\tan \theta|^3$$

élastique
entropique
dipolaire

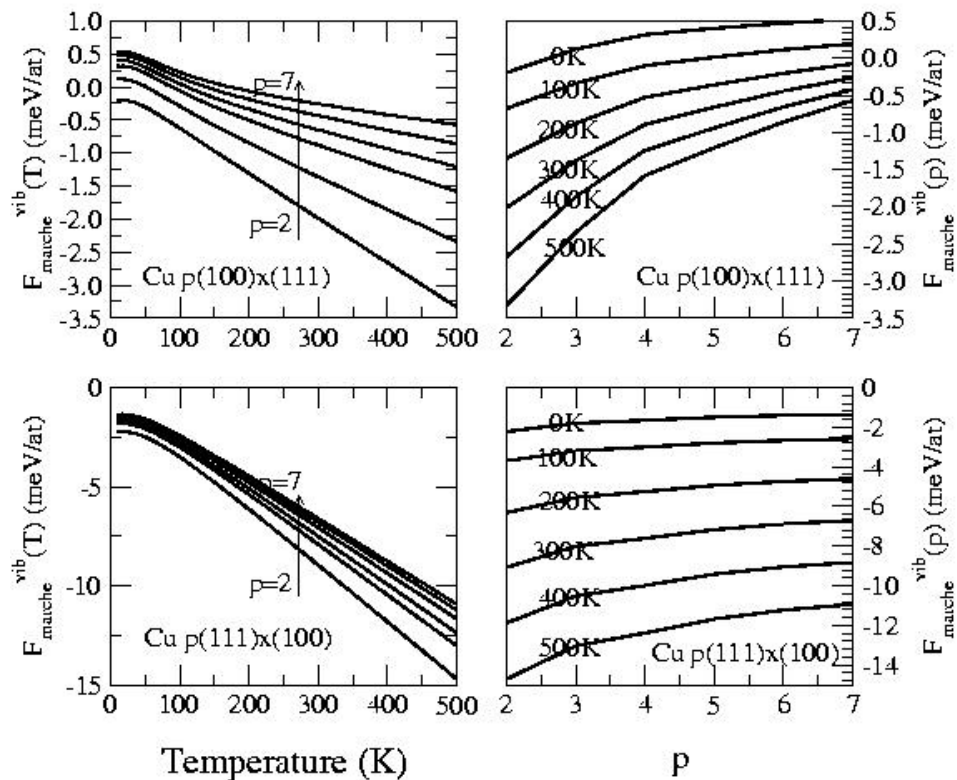
électronique
phononique

Les interactions entre marches

Énergie de marche en liaisons fortes

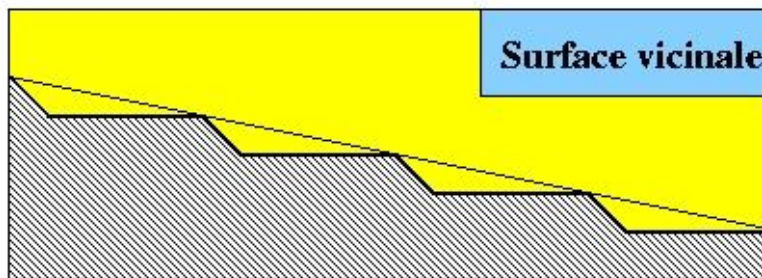


Énergie de marche vibrationnelle

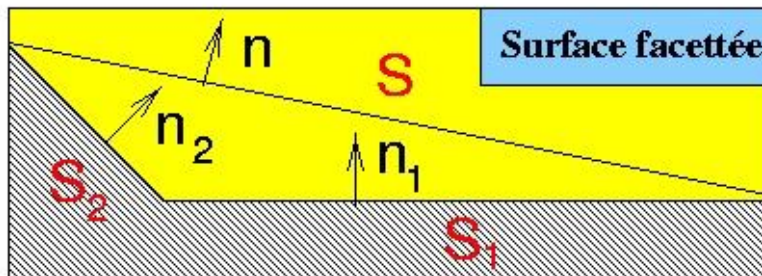


La stabilité des vicinales

$$\gamma(\vec{n})S \leq \gamma(\vec{n}_1)S_1 + \gamma(\vec{n}_2)S_2$$

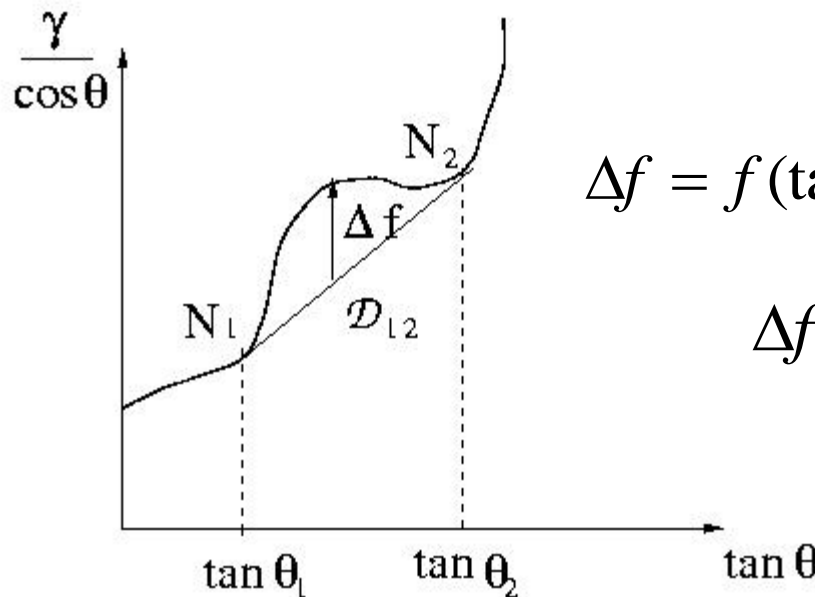


$$\gamma(\vec{n})S \geq \gamma(\vec{n}_1)S_1 + \gamma(\vec{n}_2)S_2$$



Même orientation moyenne

$$\frac{\gamma(n)}{\cos \theta} \begin{matrix} \geq \\ ? \\ \leq \end{matrix} D_{12}(\tan \theta)$$



$$\Delta f = f(\tan \theta) - D_{12}(\tan \theta)$$

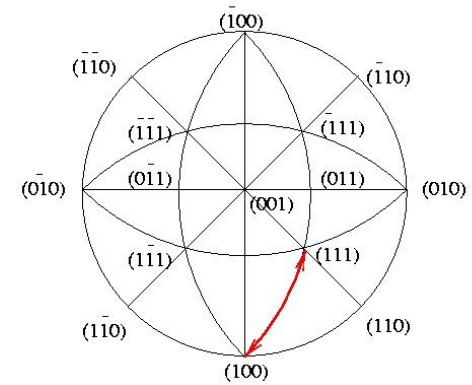
$$\Delta f \propto \text{meV}/\text{\AA}^2$$

Stable si f convexe

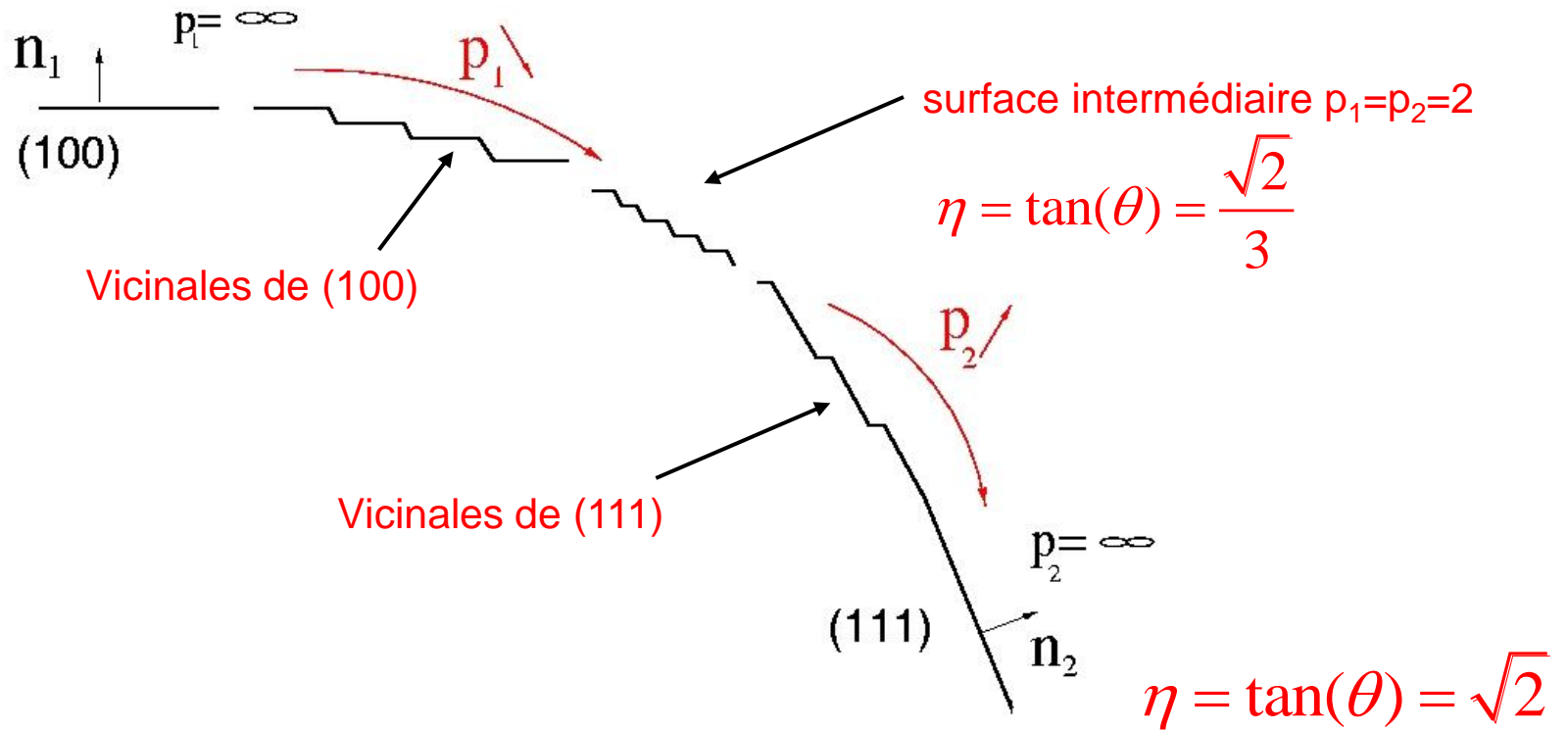
Facettage si f présente une concavité

La stabilité des vicinales

$$\underbrace{p_1(100) \times (111)}_{(2p_1 - 1, 1, 1)} \leftrightarrow \underbrace{p_2(111) \times (100)}_{(p_2 + 1, p_2 - 1, p_2 - 1)}$$



$$\eta = \tan(\theta) = 0$$

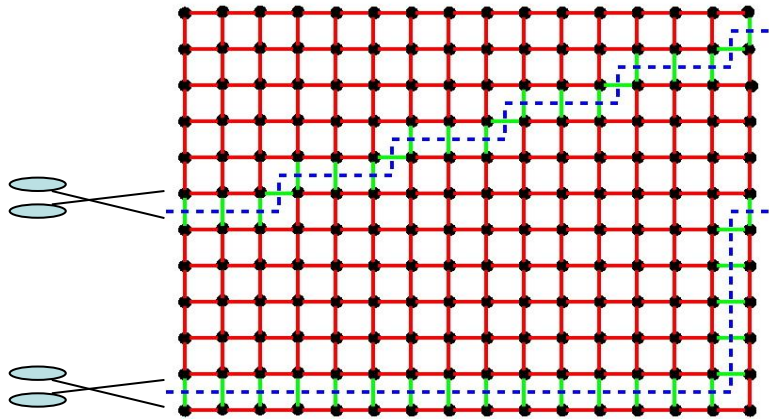


$$\Delta f = [E_{\text{surf}}(hkl) - (p_1 - 1)E_{\text{surf}}(100) - (p_2 - 1)E_{\text{surf}}(111)] / A_0(\vec{n})$$

La stabilité des vicinales

Potentiel de paires

Réseau cubique simple 1ers voisins



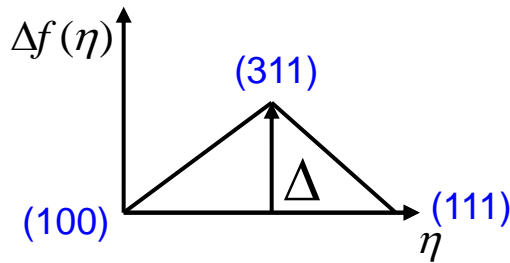
Même nombre de liaisons coupées =
dégénérescence

Réseau rigide

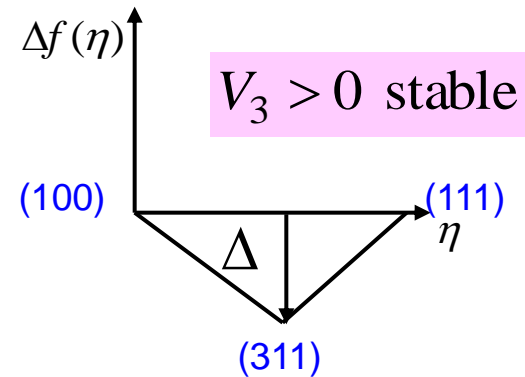
Réseau FCC 5èmes voisins

$$f(\eta) = f(0) + \frac{\beta}{h} \eta$$

Pas d'interaction



$V_3 < 0$ instable



$V_3 > 0$ stable

$$\Delta \propto -4(V_3 + V_5)$$

$$R_c < R_6$$

La stabilité des vicinales

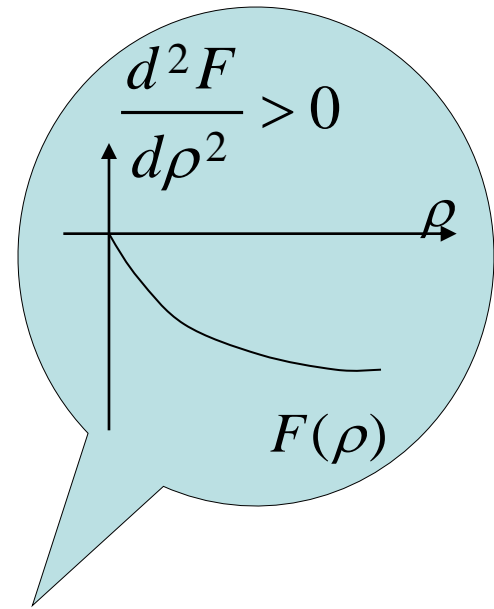
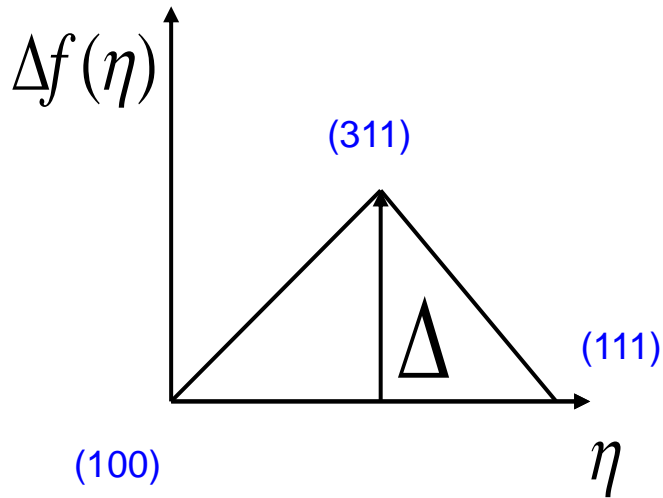
Réseau rigide

Potentiel d'immersion

$R_c < R_3$ Pas d'interaction

$$f(\eta) = f(0) + \frac{\beta}{h} \eta$$

Toujours instable



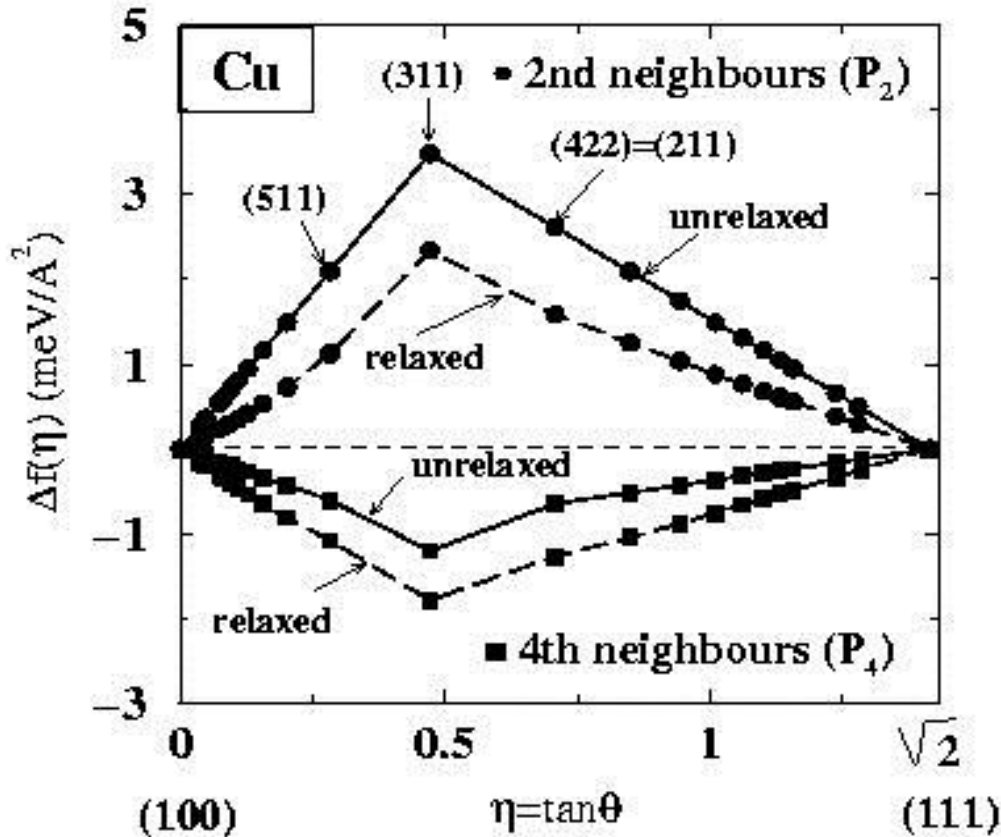
$$\Delta \propto [F(7 + g_2) - F(9 + 3g_2)] - [F(8 + 5g_2) - F(10 + 5g_2)] \propto \frac{d^2F}{d\rho^2}$$

Arête saillante (111)
(100)
Arête rentrante

La stabilité des vicinales

Réseau relaxé

Potentiel empirique



Voisins lointains

interaction entre marches
influence sur la stabilité

relaxation

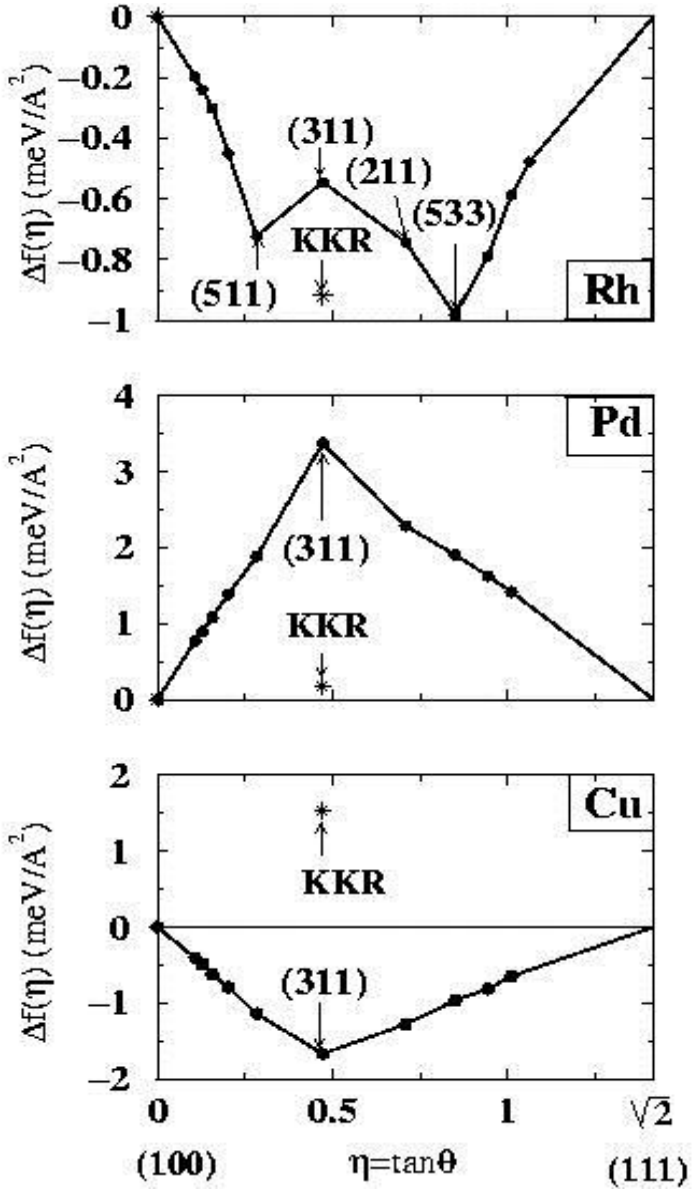
Interaction élastique
courbure positive
stabilisation des vicinales

Situation identique à Frenken et Stoltze

La stabilité des vicinales

Liaisons fortes

Grande variété de scenarii



Facettage en 2 vicinales



Facettage en (100) et (111)



Stabilité des vicinales

La stabilité des vicinales

Influence des phonons

D'après Frenken et Stoltze: stabilisation

Modèle d'Einstein

$$n(\omega) = \sum_i \delta(\omega - \omega_i)$$

Seulement l'entropie

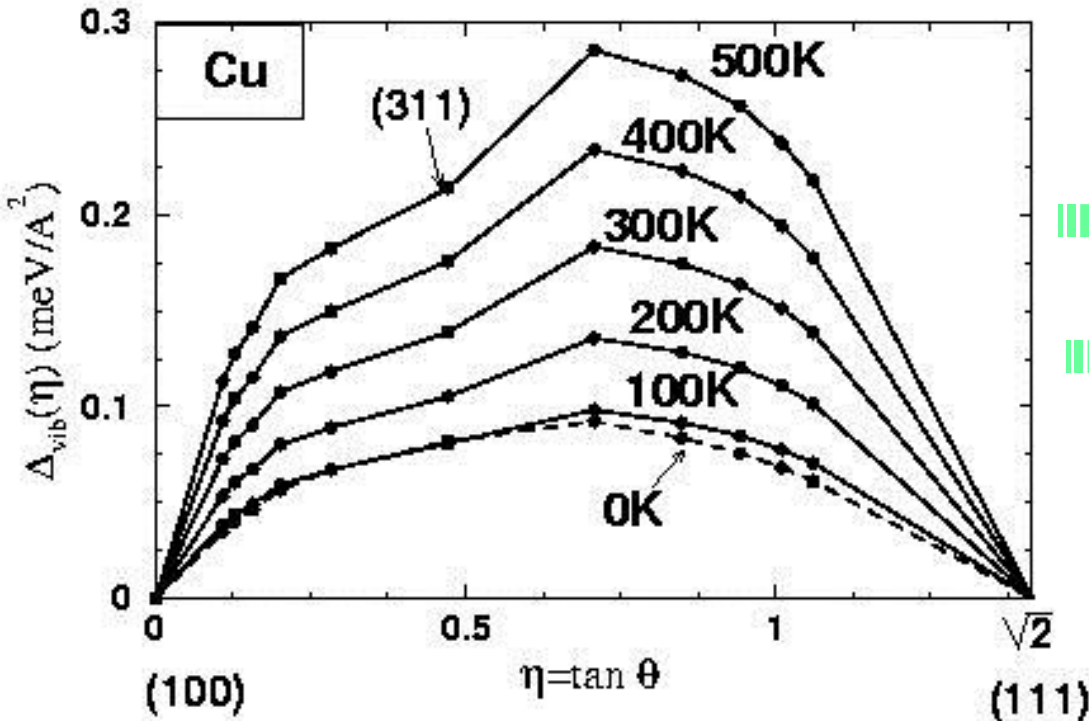
$$S_i = -3k_B \ln \omega_i$$
$$\omega_i \propto 1/u_i$$

Oubli d'un terme

$$\Delta S = S_{\text{ar. saill.}} - S_{111} = 3k_B \ln \frac{u_{\text{ar. saill.}}}{u_{111}}$$

$$-(S_{100} - S_{\text{ar. rent.}})$$

Calcul complet



Faible influence sur la stabilité



Effet déstabilisant

Conclusions & Perspectives

Grandeur centrale: énergie de surface $\gamma(\vec{n})$

théorie

expérience

potentiels

Liaisons fortes

Ab initio

Sous estimation

dépend du modèle

Dépend de la méthode
et de la fonctionnelle
LDA/GGA

On obtient
« facilement »
Les rapports

Bon accord sur $\frac{\gamma_A}{\gamma_B}$

$$\frac{\gamma_A}{\gamma_B} = \frac{r_A}{r_B}$$

Stabilité des surfaces vicinales

Problème difficile car bilan énergétique subtil: meV/Å

Les potentiels empiriques ont leur limite

Les calculs de structure électronique sont-ils totalement fiables?

Conclusions & Perspectives

Grande richesse des surfaces vicinales

Facettage sous dépôt d'adsorbat

Vicinales des surfaces d'alliages ou de quasicristaux

Formation de nanofils

Propriétés physiques des nanostructures

Comportement magnétique des nano-objets (nanofils, nano-plots)

Aimantation, anisotropie magnétique, distribution spatiale des Moments (amplitude et orientation)

Influence des marches sur la catalyse