



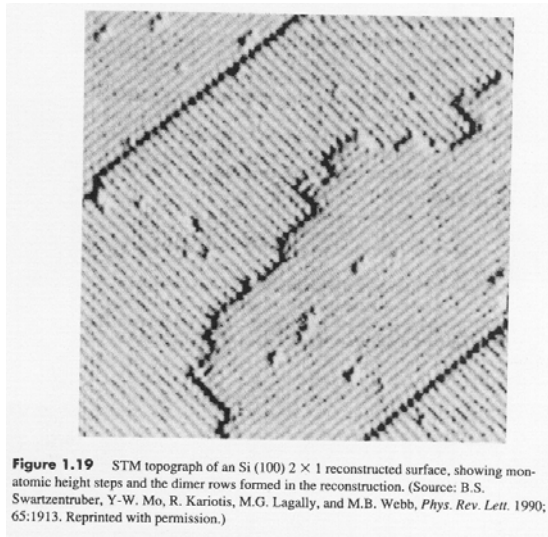
Surfaces, interfaces et nanosciences CPH508/718

Examen périodique tenu le 21 octobre 2009.

Durée 1h50.

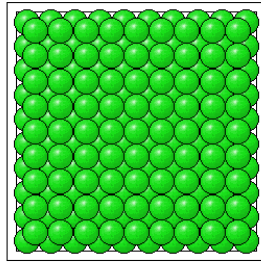
Aucun matériel autorisé.

1. Quel angle le faisceau diffracté (2,0) de la surface W(100) fera-t-il avec la normale à la surface si l'énergie des électrons est 381.5eV et :
 - a) le faisceau d'électrons est à incidence normale? (/10)
 - b) le faisceau d'électrons est incident à 30°? (/10)
2. Les surfaces Si(100) du silicium monocristallin sont des substrats très utilisés dans l'industrie des semi-conducteurs. Ces surfaces sont cependant extrêmement instables et adoptent une reconstruction (2x1) dont une image STM est reproduite ci-bas :



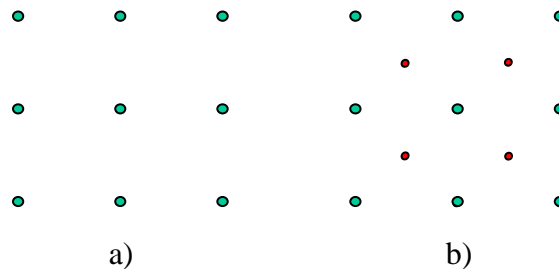
- a) Indiquez schématiquement le changement dans le patron de diffraction des électrons de la surface avant et après la reconstruction (utilisez des symboles différents pour les réflexions des surfaces (1x1) et (2x1) sur un même diagramme). (/5)
- b) Quelle est la force motrice de cette reconstruction (i.e., calculez la densité des liaisons pendantes avant et après la reconstruction en cm^{-2})? (/5)
- c) En vous référant à la structure cristalline du silicium, expliquez l'alternance dans l'orientation des rangées de dimères pour les terrasses successives. (/5)
- d) En vous référant au critère de stabilité thermodynamique soulevé au point b), expliquez la différence dans la topographie des marches monoatomiques séparant les terrasses successives. (/5)

3. À l'aide des techniques de science des surfaces, nous avons préparé la surface de platine monocristalline suivante :

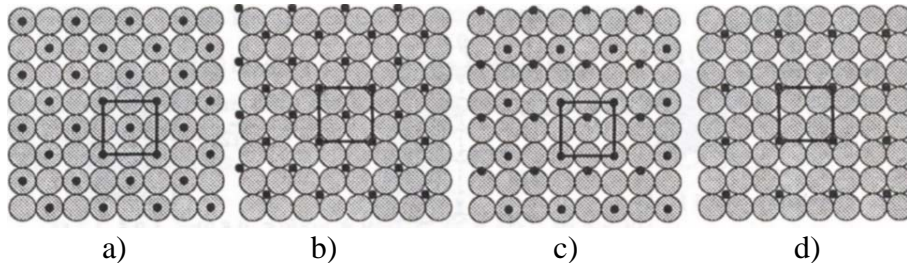


- a) Dessinez la cellule conventionnelle du Pt et indiquez à quelle famille de plans cette surface correspond. Quels en sont les indices de Miller? Tracez la maille unitaire et deux axes cristallographiques sur votre croquis. (/5)

Après l'adsorption du potassium, K, le patron de diffraction change de a) à b):



- b) Laquelle (ou lesquelles) des géométries suivantes pourrait expliquer ce changement dans le patron de diffraction? Quel est le recouvrement de K si une monocouche correspond à un atome de K par atome de Pt de surface? (/5)



On observe que la fonction de travail du substrat change de 4.5 eV et une analyse des courbes $I(V)$ nous fournit la distance entre les atomes de potassium et le substrat: $d = 1.5\text{\AA}$.

- c) Quelle est la charge partielle portée par les atomes de potassium? La fonction de travail a-t-elle augmentée ou diminuée? (/5)
- d) Si l'adsorption suit l'isotherme de Langmuir, à une température telle qu'on puisse négliger la désorption, c'est à dire :

$$d\theta/dt = S_0(1-\theta) J$$

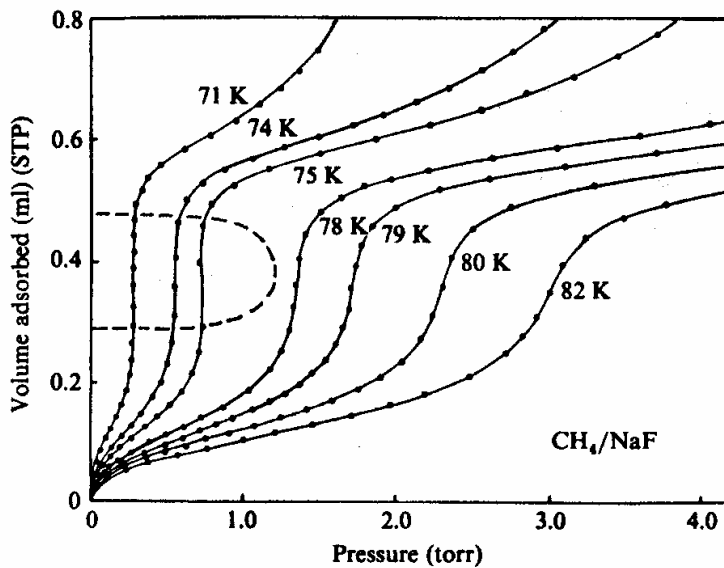
et sachant que le coefficient d'adsorption du potassium sur le platine propre, $S_0 = 1$, pendant quelle durée doit-on exposer le substrat à un flux constant, $J = 0.01$ monocouche de potassium/s, pour obtenir ce recouvrement? (/10)

4. Le rutile (un polymorphe de l'oxyde de titane, TiO_2) est un semi-conducteur couramment utilisé pour la dégradation photochimique de composés organiques dans les stratégies de traitement des eaux usées.

a) Construisez un diagramme d'énergie qui montre comment l'absorption d'un photon peut promouvoir un électron de la bande de valence vers la bande de conduction du rutile (si $h\nu > E_g$, où E_g est la largeur de la bande interdite (l'énergie du « gap ») entre la bande de valence et la bande de conduction) (5).

b) Montrez comment l'électron peut ensuite être transféré dans une orbitale moléculaire inoccupée de l'adsorbat par effet tunnel. Montrez la « LUMO » et la « HOMO » de la molécule adsorbée sur votre diagramme. (5)

5. Les isothermes d'adsorption du méthane sur le fluorure de sodium monocristallin ont été mesurés par Morishige, Kittaka et Morimoto et publiés en 1984 (ci-bas). Ils furent interprétés par ces auteurs dans le contexte d'un équilibre entre deux phases sur la surface (*ang.* : *2-D two phases coexistence*).



a) Quelles sont ces deux phases et déterminez dans quelle(s) région(s) de ce « diagramme de phases » chacune est la plus stable thermodynamiquement. (5)

b) Déterminez le point critique, c'est-à-dire la température et la pression au-delà desquelles seule la phase supercritique apparaît. (5)

c) Estimez la barrière d'activation pour la diffusion de CH_4 sur NaF sachant que ce comportement n'existe que dans la limite où $k_B T \gg E_a$. (5)

d) La relation d'Einstein-Schmoluchowski permet de décrire le phénomène de marche aléatoire caractéristique du mouvement diffusif, $D = l^2/4\tau$. Est-ce que vous devriez utiliser la relation $1/\tau = 2\nu \exp(-E_a/RT)$ ou plutôt $1/\tau = 1/l (k_B T/2\pi m)^{1/2}$ pour décrire la fréquence des sauts du CH_4 sur NaF ? Pourquoi? (10)

Équations

$$|a^*| = \frac{2\pi}{|a|\cos\theta}$$

$$|k| = \frac{2\pi}{\lambda}$$

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2mE_k}} = \sqrt{\frac{150.6eV}{E_k}}$$

$$\Delta\phi = \theta\sigma\mu\epsilon/\epsilon_0$$

$$\left(\frac{1}{d_{hkl}}\right)^2 = \left(\frac{h}{a}\right)^2 + \left(\frac{k}{b}\right)^2 + \left(\frac{l}{c}\right)^2, \quad n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta$$

$$k_{\text{désorption}} = v_0 \exp\left(\frac{-\Delta H_{\text{désorption}}}{RT}\right)$$

$$PV = nRT$$

$$I = \frac{P}{2\pi mk_B T} = \frac{1}{4} n \bar{c}$$

$$\bar{c} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}$$

$$E_F = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{3n}{\pi}\right)^{2/3}$$

Isothermes

Henry : $\theta = Kp$

Langmuir : $\theta = \frac{Kp}{1+Kp}$

Constantes

$h = 6.62 \times 10^{-34}$ J·s

$k_B = 1.381 \times 10^{-23}$ J/K

$m_e = 9.11 \times 10^{-31}$ kg

$R = 1.986$ cal/mole/K

$= 8.31$ J/mole/K

$\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12}$ C/Vm

Table 7.1

Pressure (P), Number Density (n), Impingement Rate (I), Intermolecular Spacing, Collision Frequency (Z), Mean Free Path (λ) and Monolayer Time for a Gas Having $m = 28$ AMU at $T = 273$ K.

P (Torr)	P (Pascal)	n (molec/cm ³)	I (molec/cm ² sec)	Intermolecular Spacing (cm)	Z sec ⁻¹	λ (cm)	Monolayer Time (sec)
760	10 ⁵	2.7 × 10 ¹⁹	3 × 10 ²³	3.3 × 10 ⁻⁷	7 × 10 ⁹	6 × 10 ⁻⁶	3.3 × 10 ⁻⁹
1	1.3 × 10 ²	3.5 × 10 ¹⁶	4 × 10 ²⁰	3 × 10 ⁻⁶	9 × 10 ⁶	4.5 × 10 ⁻³	2.5 × 10 ⁻⁶
10 ⁻³	1.3 × 10 ⁻¹	3.5 × 10 ¹³	4 × 10 ¹⁷	3 × 10 ⁻⁵	9 × 10 ³	4.5	2.5 × 10 ⁻³
10 ⁻⁶	1.3 × 10 ⁻⁴	3.5 × 10 ¹⁰	4 × 10 ¹⁴	3 × 10 ⁻⁴	9	4.5 × 10 ³ (150 ft)	2.5
10 ⁻⁹	1.3 × 10 ⁻⁷	3.5 × 10 ⁷	4 × 10 ¹¹	3 × 10 ⁻³	9 × 10 ⁻³	4.5 × 10 ⁶ (28 mi)	2.5 × 10 ³ (42 min)
10 ⁻²	1.3 × 10 ⁻¹⁰	3.5 × 10 ⁴	4 × 10 ⁸	3 × 10 ⁻²	9 × 10 ⁻⁶	4.5 × 10 ⁹ (28000 mi)	2.5 × 10 ⁶ (700 hr)
10 ⁻¹⁵	1.3 × 10 ⁻¹³	35	4 × 10 ⁵	3 × 10 ⁻¹	9 × 10 ⁻⁹	4.5 × 10 ¹² (2.8 × 10 ⁷ mi)	2.5 × 10 ⁹ (79 yr)

Table 3 Crystal structures of the elements

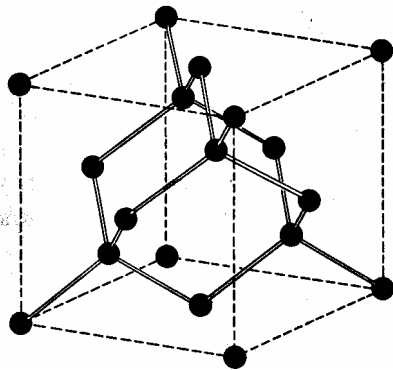
The data given are at room temperature for the most common form, or at the stated temperature in deg K. For further descriptions of the elements see Wyckoff, Vol. 1, Chap. 2. Structures labeled complex are described there.

H ¹ 4K hcp 3.75 6.12																	He ⁴ 2K hcp 3.57 5.83
Li 78K bcc 3.491	Be hcp 2.27 3.59											B rhomb. 3.567	C diamond 5.66 (N ₂)	O complex (O ₂)	F	Ne 4K fcc 4.46	
Na 5K bcc 4.225	Mg hcp 3.21 5.21	← Crystal structure → ← a lattice parameter, in Å → ← c lattice parameter, in Å →										Al fcc 4.05	Si diamond 5.430	P complex	S complex	Cl complex (Cl ₂)	Ar 4K fcc 5.31
K 5K bcc 5.225	Ca fcc 5.58	Sc hcp 3.31 5.27	Ti hcp 2.95 4.68	V bcc 3.03	Cr bcc 2.88	Mn cubic complex	Fe bcc 2.87	Co hcp 2.51 4.07	Ni fcc 3.52	Cu fcc 3.61	Zn hcp 2.66 4.95	Ga complex	Ge diamond 5.658	As rhomb.	Se hex. chains	Br complex (Br ₂)	Kr 4K fcc 5.64
Rb 5K bcc 5.585	Sr fcc 6.08	Y hcp 3.65 5.73	Zr hcp 3.23 5.15	Nb bcc 3.30	Mo bcc 3.15	Tc hcp 2.74 4.40	Ru hcp 2.71 4.28	Rh fcc 3.80	Pd fcc 3.89	Ag fcc 4.09	Cd hcp 2.98 5.62	In tetr. 3.25 4.95	Sn (α) diamond 6.49	Sb rhomb.	Te hex. chains	I complex (I ₂)	Xe 4K fcc 6.13
Cs 5K bcc 6.045	Ba bcc 5.02	La hex. 3.77 ABAC	Hf hcp 3.19 5.05	Ta bcc 3.30	W bcc 3.16	Re hcp 2.76 4.46	Os hcp 2.74 4.32	Ir fcc 3.84	Pt fcc 3.92	Au fcc 4.08	Hg rhomb. 5.52	Tl hcp 3.46 5.52	Pb fcc 4.95	Bi rhomb.	Po sc 3.34	At	Rn
Fr	Ra	Ac fcc 5.31															
			Ce fcc 5.16	Pr hex. 3.67 ABAC	Nd hex. 3.66	Pm	Sm complex	Eu bcc 4.58	Gd hcp 3.63 5.78	Tb hcp 3.60 5.70	Dy hcp 3.59 5.65	Ho hcp 3.58 5.62	Er hcp 3.56 5.59	Tm hcp 3.54 5.56	Yb fcc 5.48	Lu hcp 3.50 5.55	
			Th fcc 5.08	Pa tetr. 3.92 3.24	U complex	Np complex	Pu complex	Am hex. 3.64 ABAC	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	

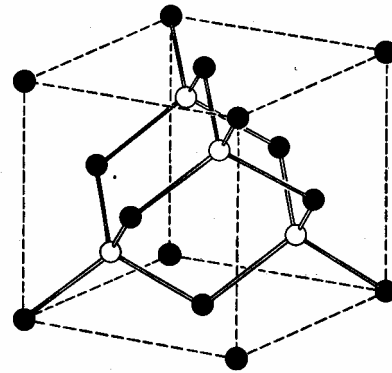
Table 4 Density and atomic concentration

The data are given at atmospheric pressure and room temperature, or at the stated temperature in deg K. (Crystal modifications as for Table 3.)

H 4K 0.088																	He 2K 0.205 (at 37 atm)
Li 78K 0.542 4.700 3.023	Be 1.82 12.1 2.22											B 2.47 13.0	C 3.516 17.6 1.54	N 20K 1.03	O	F 1.44	Ne 4K 1.51 4.36 3.16
Na 5K 1.013 2.652 3.659	Mg 1.74 4.30 3.20	← Density in g cm ⁻³ (10 ³ kg m ⁻³) → ← Concentration in 10 ²² cm ⁻³ (10 ²⁸ m ⁻³) → ← Nearest-neighbor distance, in Å (10 ⁻¹⁰ m) →										Al 2.70 6.02 2.86	Si 2.33 5.00 2.35	P	S	Cl 93K 2.03 2.02	Ar 4K 1.77 2.66 3.76
K 5K 0.910 1.402 4.525	Ca 1.53 2.30 3.95	Sc 2.99 4.27 3.25	Ti 4.51 5.66 2.89	V 6.09 7.22 2.62	Cr 7.19 8.33 2.50	Mn 7.47 8.18 2.24	Fe 7.87 8.50 2.48	Co 8.9 8.97 2.50	Ni 8.91 9.14 2.49	Cu 8.93 8.45 2.56	Zn 7.13 6.55 2.66	Ga 5.91 5.10 2.44	Ge 5.32 4.42 2.45	As 5.77 4.65 3.16	Se 4.81 3.67 2.32	Br 123K 4.05 2.36	Kr 4K 3.09 2.17 4.00
Rb 5K 1.629 1.148 4.837	Sr 2.58 1.78 4.30	Y 4.48 3.02 3.55	Zr 6.51 4.29 3.17	Nb 8.58 5.56 2.86	Mo 10.22 6.42 2.72	Tc 11.50 7.04 2.71	Ru 12.36 7.36 2.65	Rh 12.42 7.26 2.69	Pd 12.00 7.26 2.75	Ag 10.50 8.45 2.89	Cd 8.65 4.64 2.98	In 7.29 3.83 3.25	Sn 5.76 2.91 2.81	Sb 6.69 3.31 2.91	Te 6.25 2.94 2.86	I 4.95 3.54	Xe 4K 3.78 1.64 4.34
Cs 5K 1.997 0.905 5.235	Ba 3.59 1.60 4.35	La 6.17 2.70 3.73	Hf 13.20 4.52 3.13	Ta 16.66 5.55 2.86	W 19.25 6.30 2.74	Re 21.03 6.80 2.74	Os 22.58 7.14 2.68	Ir 22.55 7.06 2.71	Pt 21.47 6.62 2.77	Au 19.28 5.90 2.88	Hg 227 14.26 4.26 3.01	Tl 11.87 3.46	Pb 11.34 3.50 3.50	Bi 9.80 2.82 3.07	Po 9.31 2.67 3.34	At	Rn
Fr	Ra	Ac 10.07 2.66 3.76															
			Ce 6.77 2.91 3.65	Pr 6.78 2.92 3.63	Nd 7.00 2.93 3.66	Pm	Sm 7.54 3.03 3.59	Eu 5.25 2.04 3.96	Gd 7.89 3.02 3.58	Tb 8.27 3.22 3.52	Dy 8.53 3.17 3.51	Ho 8.80 3.22 3.49	Er 9.04 3.26 3.47	Tm 9.32 3.32 3.54	Yb 6.97 3.02 3.88	Lu 9.84 3.39 3.43	
			Th 11.72 3.04 3.60	Pa 15.37 4.01 3.21	U 19.05 4.80 2.75	Np 20.45 5.20 2.62	Pu 19.81 4.26 3.1	Am 11.87 2.96 3.61	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	



Structure "Diamond"



Structure "Zinc blend"

Crystal structures, melting points and work functions of selected elements.

Element	Symbol	Atomic number	Crystal structure	a (pm), c/a , (b/a) or α	Melting point ($^{\circ}\text{C}$)	Work function (eV)
Aluminum	Al	13	fcc	405	660	4.25
Antimony	Sb	51	rhl	415, $57^{\circ} 6'$	630	4.1
Arsenic (gray)	As	33	rhl	413, $54^{\circ} 10'$		5.1
Barium	Ba	56	bcc	502	725	2.5
Beryllium	Be	4	hcp	229, 156.7	1278	3.9
Bismuth	Bi	83	rhl	475, $57^{\circ} 14'$	271	4.4
Boron	B	5	tet	873, 57.6	2300	4.5
Cadmium	Cd	48	hcp	298, 188.6	320	4.1
Calcium	Ca	20	fcc	558	839	2.8
Carbon	C	6	dia	357	~ 3550	4.7
Caesium	Cs	55	bcc	605	28	1.8
Chromium	Cr	24	bcc	288	1860	4.6
Cobalt	Co	27	hcp	251, 162.2	1495	4.4
Copper	Cu	29	fcc	361	1083	4.4
Gallium	Ga	31	orc	451, 165.9, (100.1)	30	4.0
Germanium	Ge	32	dia	566	937	4.8
Gold	Au	79	fcc	408	1064	4.3
Hafnium	Hf	72	hcp	320, 158.2	2230	3.5
Indium	In	49	tet	459, 107.6	157	3.8
Iridium	Ir	77	fcc	384	2410	5.3
Iron	Fe	26	bcc	287	1535	4.3
Lanthanum	La	57	hcp	375, 161.9	920	3.3
Lead	Pb	82	fcc	495	357	4.0
Lithium	Li	3	bcc	349	180	2.4
Magnesium	Mg	12	hcp	321, 162.4	649	3.6
Manganese	Mn	25	cub	889	1244	3.8
Mercury (5 K)	Hg	80	rhl	299, $70^{\circ} 45'$	-39	4.5
Molybdenum	Mo	42	bcc	315	2617	4.3
Nickel	Ni	28	fcc	352	1453	4.5
Niobium	Nb	41	bcc	330	2470	4.0

Element	Symbol	Atomic number	Crystal structure	a (pm), c/a , (b/a) or α	Melting point ($^{\circ}\text{C}$)	Work function (eV)
Osmium	Os	76	hcp	274, 157.9	3045	4.7
Palladium	Pd	46	fcc	389	1554	4.8
Phosphours (white)	P	15	cub	717	44	
Platinum	Pt	78	fcc	392	1772	5.3
Polonium	Po	84	sc	335	254	
Potassium	K	19	bcc	523	63	2.2
Rhenium	Re	75	hcp	276, 161.5	3180	5.0
Rhodium	Rh	45	fcc	380	1966	4.75
Rubidium	Rb	37	bcc	559	39	2.2
Ruthenium	Ru	44	hcp	270, 158.4	2310	4.6
Scandium	Sc	21	hcp	331, 159.4	1539	3.3
Selenium	Se	34	hcp	436, 113.6	217	4.7
Silicon	Si	14	dia	543	1410	4.8
Silver	Ag	47	fcc	409	962	4.3
Sodium	Na	11	bcc	423	98	2.35
Strontium	Sr	38	fcc	608	769	2.35
Sulfur	S	16	orc	1047, 233.9, (122.9)	113	
Tantalum	Ta	73	bcc	331	2996	4.1
Technetium	Tc	43	hcp	274, 160.4	2172	
Tellurium	Te	52	hcp	445, 133.0	449	4.7
Titanium	Ti	22	hcp	362, 140.0	232	4.4
Tungsten	W	74	bcc	295, 158.8	1660	3.95
Vanadium	V	23	bcc	316	3410	4.5
Vanadium	V	23	bcc	302	1890	4.1
Yttrium	Y	39	hcp	365, 157.1	1523	3.3
Zinc	Zn	30	hcp	266, 185.6	419	4.2
Zirconium	Zr	40	hcp	323, 159.3	1852	3.9