



UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI DE TIZI-OUZOU

FACULTE DES SCIENCES

LABORATOIRE DE PHYSIQUE ET CHIMIE QUANTIQUE

Rapport de Stage

MASTER DE PHYSIQUE

Présenté par

M^r KASSOURI Hend

sur le sujet intitulé :

**« Propriétés vibrationnelles et thermodynamiques du système
de surface alliage métallique ordonnée Cu(100)-c(2x2)-Au »**

Travail soutenu le 11 juillet 2016 devant le jury suivant :

LAMROUS Omar	Président
CHADLI Rabah	Rapporteur
NAFA Ouahiba	Examineur

Année universitaire: 2015 / 2016

Propriétés vibrationnelles et thermodynamiques du système de surface alliage métallique ordonnée Cu(100)-c(2x2)-Au

L'objectif principal de ce travail consiste en un calcul des propriétés vibrationnelles et thermodynamiques du système de surface alliage métallique ordonnée Cu (100) – c(2x2) – Au. Le calcul est basé essentiellement sur la méthode de raccordement, associé au formalisme des fonctions de Green's, évalué dans le cadre de l'approximation harmonique.

D'une manière générale, pour les propriétés dynamiques, nos résultats numériques obtenus pour ce système de surfaces alliage métallique, ont mis en évidence, l'apparition de nouvelles branches de phonon optique et de résonance, en comparaison avec ceux du système de surface propre Cu(100). Ces nouvelles branches sont essentiellement dues aux vibrations des atomes d'or et de cuivre dans la direction perpendiculaire à la surface du mélange Cu-Au, avec une contribution importante de la part des atomes d'or.

Par ailleurs, en ce qui concerne l'analyse des propriétés thermodynamiques, les résultats ont montré, d'une part, l'évolution de ces propriétés en fonction de la température, et d'autre part, la sensibilité à un certain nombre de paramètres, à savoir, le nombre de coordination, le rapport de masse, et les valeurs des constantes de force, premiers et seconds voisins. En effet, nous avons constaté, que la diminution du nombre de coordination, qui passe de 18 (en volume) à 13 (en surface), entraîne à la fois, une diminution dans l'énergie interne et l'énergie libre de vibration, et une augmentation dans la chaleur spécifique et l'entropie vibrationnelle.

Vibrational and thermodynamic properties of the ordered metallic system of surface alloy Cu(100)-c(2x2)-Au

The main objective of this work consists in a calculation of the vibrational and thermodynamic properties of the ordered metallic system of surface alloy Cu (100) – c (2x2) – Au. The calculation is essentially based on the matching method, associated with the Green's functions formalism, evaluated in the harmonic approximation.

In general, for the dynamic properties, our numerical results obtained for this metallic system of surface alloy, show the appearance of new optic phonon and resonance branches, in comparison with those of the clean system of surface Cu(100). In particular, these new branches are due essentially to the vibration of the Au and Cu atoms in the direction perpendicular to the mixed surface Cu-Au, with a significant contribution on behalf of the gold atoms,

Furthermore, regarding the analysis of the thermodynamic properties, our results have shown, firstly the evolution of this properties as a function of the temperature, and on the other hand, the sensitivity to a number of parameters, namely, the coordination number the mass ratio, and the values of the force constants, first and second neighbors. Indeed, we have found, that the diminution of the coordination number, which passes from 18 (in the bulk) to 13 (at the surface), leads both to a decrease in the internal energy and free energy of vibration, and an increase in the lattice heat capacity and the vibrational entropy.

Remerciements

Le travail de ce mémoire a été réalisé au laboratoire de physique et chimie quantique (LPCQ) de l'Université Mouloud MAMMERI de Tizi-Ouzou, sous la direction de Monsieur R.CHADLI Maitre de conférences Classe A. Je tiens à le remercier, tout particulièrement, pour sa patience, sa disponibilité, ses encouragements, ses conseils et ses précieuses orientations tout le long de la formation, ce qui m'a permis de mener à bien mon travail.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude au professeur HAMID BOUZAR directeur du laboratoire de physique et chimie quantique (LPCQ) de l'université Mouloud MAMMERI de Tizi-Ouzou pour m'avoir accueilli et de m'avoir permis de travailler dans de bonnes conditions.

Je tiens également à remercier Monsieur Omar LAMROUS professeur à l'UMMTO, d'avoir accepté de présider le jury de soutenance, ainsi qu'au docteur Ouahiba NAFA, qui m'a fait l'honneur de juger mon travail, en faisant partie du jury de ce mémoire de master.

J'exprime ma reconnaissance et ma gratitude à tous les enseignants ayant contribué à ma formation, spécialement durant mon cycle de master, j'estime avoir eu la chance d'apprendre aux côtés des hommes qui n'hésitaient pas à offrir tout leur savoir.

Mes remerciements vont également à l'ensemble du personnel LPCQ pour leur accueil et sympathie, et qui ont facilité mon intégration lors de ma formation. A mes camarades et amis avec lesquels j'ai partagé les meilleurs moments durant mon cursus.

Mes plus grand remerciements vont naturellement aussi à mes parents, mes frères et sœurs et à ma grande famille, ainsi que mes amis, qui m'ont toujours soutenu et encouragé en toutes circonstance.

Introduction générale.....	1
CHAPITRE I	
Méthode de raccordement adaptée aux calculs des propriétés vibrationnelles et thermodynamiques dans les systèmes de surfaces ordonnées.....	2
I. 1. Introduction.....	2
I. 2. Dynamique vibrationnelle des surfaces ordonnées.....	2
I. 3. Méthode de raccordement adaptée au calcul des propriétés vibrationnelles.....	3
I. 3. 1. Principe général de la méthode.....	3
a- Région parfaite (Volume).....	3
b- Région de défaut (RD).....	3
c- Région de raccordement (RR).....	3
I. 3. 2. Formulation théorique de la méthode.....	4
a- Etude en volume.....	4
b- Etude en surface.....	4
c- Matrice de raccordement et fréquences de vibration.....	5
d- Densité d'états.....	5
I. 4. Fonctions thermodynamiques.....	6
Références.....	7
CHAPITRE II	
Propriétés dynamiques et thermodynamiques du système de surface alliage métallique ordonnée Cu (100) – c (2x2) – Au.....	8
II. 1. Introduction.....	8
II. 2. Description du système de surface alliage étudié.....	9
II. 3. Calcul des propriétés vibrationnelles.....	9
II. 3.1. Dynamique vibrationnelle du cuivre en volume.....	9
II. 3.2. Dynamique vibrationnelle du système de surface alliage.....	11
a- Système de surface propre Cu (100).....	12
b- Système de surface alliage Cu100 – c (2x2) – Au.....	14
c- Effet du rapport de masse.....	17
II.4. Propriétés thermodynamiques.....	17
II.5. Discussion et interprétation des résultats.....	18
II.5.1. Propriétés vibrationnelles.....	18
II.5.1.1. Fréquences de vibration.....	18
a- Cuivre en volume.....	18
b- Surface propre Cu(100).....	19
c- Surface alliage Cu100 – c (2x2) – Au.....	20
d- Effet de masse.....	20
II.5.1.2. Densité d'états.....	22
II.5.2. Propriétés thermodynamiques.....	24
a- Chaleur spécifique.....	24
b- Energie interne de vibration.....	25
c- Entropie de vibration.....	26
d- Energie libre de vibration.....	27
Références.....	28
Conclusion générale.....	29
Annexe des figures.....	- 30 -

Introduction générale

Tous les solides ont une surface ou limite qui les sépare du reste de l'espace (contact avec le vide ou avec un autre matériau). Cette surface, qui s'étale de 5 à 15 Å de part et d'autre du dernier plan d'atomes, peut être considérée comme idéalement propre ou recouverte d'atomes étrangers déposés en surface (adsorption) ou incorporés à la surface (substitution), pour former des systèmes de surfaces alliages ordonnés ou désordonnés.

Au cours des deux dernières décennies, l'étude des systèmes de surfaces alliages métalliques a attiré beaucoup d'attention. Comprendre les propriétés vibrationnelles et thermodynamiques, dans ces systèmes de surface alliages, demeure un défi majeur en physique de surface. En effet, l'étude de ces systèmes de surfaces est motivée par leurs grandes utilisations dans de nombreuses applications, dans différents secteurs de la technologie, comme par exemple la recherche de nouveaux catalyseurs et détecteurs ainsi que dans la recherche de surfaces de protection contre la corrosion, etc. Des structures de surfaces alliages, peuvent être obtenues en déposant un métal sur une surface monocristalline bien définie d'un autre métal. Lorsque les deux métaux se dissolvent, durant un temps de chauffage et de recuit bien approprié, les différentes formes de surfaces alliages des deux métaux sont obtenues. La synthèse et la caractérisation de ces systèmes de surfaces alliages, dans des conditions de vide très poussé, ont été rendues faisables grâce au développement de nouvelles techniques fiables pour la caractérisation des surfaces.

Par ailleurs, il est bien établi que les systèmes de surfaces alliages sont souvent le siège d'important processus qui se produisent en surface. Ceci, une connaissance détaillée des propriétés dynamiques et thermodynamiques dans ces systèmes de surfaces, est d'une grande importance dans des considérations fondamentales d'une variété de phénomènes physiques et chimiques, ayant lieu au niveau ou près de la surface, telle que la diffusion, la croissance épitaxiale, et les phénomènes catalytiques, etc.

Dans le cadre de ce travail de mémoire de master, nous nous proposons de déterminer les propriétés vibrationnelles et thermodynamiques d'un système de surface alliage métallique ordonné qui a suscité un intérêt considérable ces dernières années, à savoir le système de surface alliage Cu (100) – c (2x2) – Au. Le travail se fera via le formalisme de la méthode de raccordement associé à celui des fonctions de Green's, évalué dans le cadre de l'approximation harmonique.

Notre travail est réparti en deux chapitres. Dans le premier, une description générale de la méthode de raccordement, sur laquelle est basée notre modélisation théorique, est donnée. Les relations permettant la détermination des propriétés dynamiques et thermodynamiques sont exposées. Quant au deuxième chapitre, il consiste en une application directe du modèle théorique, donné dans le premier chapitre, au système de surface alliage métallique ordonné Cu (100) – c (2x2) – Au. Les fréquences de vibration, les densités d'états ainsi que les propriétés thermodynamiques, relatives à ce système de surface alliage, sont déterminées. Les différents résultats numériques obtenus sont présentés et interprétés vers la fin de ce chapitre. Enfin, nous terminons notre travail par une conclusion générale, qui illustre les principaux résultats obtenus à travers notre étude.

CHAPITRE I

Méthode de raccordement adaptée aux calculs des propriétés vibrationnelles et thermodynamiques dans les systèmes de surfaces ordonnées

I. 1. Introduction

Dans un cristal les atomes sont placés de manière très ordonnée, ce sont les forces interatomiques qui leur confèrent leur arrangement spécifique. Ces forces jouent les mêmes rôles que les ressorts dans un système "masse- ressort". Par conséquent, si un atome est déplacé légèrement de sa position d'équilibre, il se mettra à osciller, comme un pendule. Etant donné que cet atome est relié aux autres par les forces électrostatiques qui agissent entre eux, les autres atomes du cristal se mettront eux aussi à vibrer, d'où le nom de vibration cristalline ; il y aura alors propagation d'une onde de déformation dans le solide. L'origine de ces vibrations peut être thermique (effet de la température) ou électromagnétique (excitation avec un rayonnement infrarouge par exemple). [1]

A ces vibrations atomiques sont associées des quasi-particules appelées phonons. L'étude de ces derniers a pris une part importante dans la physique de la matière condensée. Ceci revient au rôle important qu'ils jouent dans un grand nombre de propriétés des solides dont on peut citer : la capacité calorifique ou capacité à échanger la chaleur ; la conductivité thermique, ou capacité à conduire la chaleur ; la conductivité électrique, ou capacité à conduire le courant ; la capacité à propager le son. D'autre part, l'effet des vibrations du réseau sur l'interaction effective entre deux électrons d'un métal est à la base de la compréhension de la supraconductivité. Notons aussi que les vibrations du réseau peuvent jouer un rôle dans la réponse d'un solide en présence d'une radiation (X, visible, neutrons, etc.). [2]

Par ailleurs, si les amplitudes de vibration sont faibles, on dit qu'elles sont harmoniques, c'est-à-dire, que les forces de rappel de la part des atomes voisins pour ramener l'atome déplacé à sa position d'équilibre sont proportionnelles aux déplacements atomiques. Lorsqu'un mode de vibration du cristal, de fréquence bien définie ν , cède ou gagne de l'énergie, il ne peut le faire que par paquets d'énergie $h\nu$, h étant la constante de Planck. Le cristal échange des phonons lorsqu'il perd ou gagne de l'énergie. Ces derniers, peuvent être considérés comme imperfection puisqu'ils perturbent la périodicité du réseau cristallin. [3]

Pour étudier les propriétés physiques, liées à la dynamique vibrationnelle dans les solides cristallins présentant des défauts de structure, plusieurs techniques de calcul ont été développées et adaptées, dont on peut citer la méthode de diagonalisation directe, la méthode des fonctions de Green, et la méthode de raccordement. [4, 5] C'est sur cette dernière méthode que s'appuiera notre étude, qui consiste à déterminer les propriétés vibrationnelles et thermodynamiques dans le système de surface alliage ordonnée Cu(100) – c(2x2) – Au.

I. 2. Dynamique vibrationnelle des surfaces ordonnées

La brisure de symétrie, induite par la présence d'une surface dans un solide, conduit à l'apparition de modes de vibrations localisés en surface. Le théorème de Bloch, qui s'applique seulement aux systèmes périodiques, n'est pas adapté pour l'étude des modes vibrationnels de surface, en raison de l'absence de symétrie de translation selon la direction normale à la surface. Cela rend difficile la résolution du système d'équations de mouvement vibratoire d'un solide semi-infini. Par conséquent, il devient nécessaire d'utiliser de nouvelles méthodes théoriques pour effectuer un couplage entre les équations de mouvement d'une couche atomique à une autre. Ces nouvelles méthodes adaptées permettent soit de résoudre des systèmes d'équations infinies, ou limiter, dans une approximation valable, le nombre d'équations et le nombre d'inconnues.

I. 3. Méthode de raccordement adaptée au calcul des propriétés vibrationnelles

La présence d'une nanostructure implantée ou bien une surface, dans une structure périodique d'atomes, brise la symétrie de translation suivant une direction bien déterminée. L'une des méthodes utilisées afin de surpasser ce problème est la méthode de raccordement. Celle-ci a été introduite pour la première fois par *Feuchtwang* en 1967, lors d'une étude de l'équilibre de la structure statique d'un réseau cristallin semi-infini à trois dimensions. [6] Puis revisitée en 1987 par *Szeftel* et *Khater* dans deux articles ; [7, 8] le premier étant un développement du formalisme mathématique utilisé et le seconde une application direct aux systèmes de surfaces Ni(100) et Ni(100)+c(2x2). Depuis, la méthode a contribué à l'étude de la dynamique vibrationnelle de plusieurs systèmes physiques perturbés. [9-12]

I. 3. 1. Principe général de la méthode

La méthode de raccordement a été introduite afin d'en déduire une approche analytique pour déterminer les courbes de dispersions, des modes localisés, et les spectres de résonance, dans les systèmes désordonnés. L'application de cette méthode consiste à décrire les relations entre les mouvements atomiques d'un système semi-infini par un nombre fini d'équations. [8,13] Son exécution requiert la subdivision de l'espace du système étudié en trois régions distinctes, comme indiqué sur la figure (I. 1), qui sont :

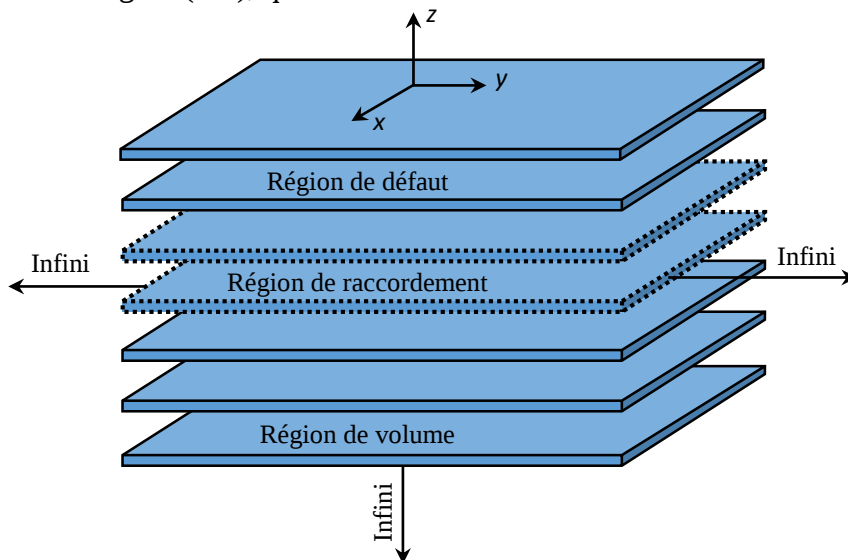


Fig. I. 1 : Représentation schématique, d'un solide cristallin semi-infini, indiquant les régions : de défaut, de raccordement, et de volume.

a- Région parfaite (Volume)

C'est la région où on retrouve le volume, les atomes ne sont pas influencés par la présence du défaut. Cette région est caractérisée par une périodicité tridimensionnelle et permet de tracer les courbes de dispersion des phonons en volume.

b- Région de défaut (RD)

C'est la région qui renferme tous types de nanostructures et de défauts, elle est généralement affectée par la relaxation et la reconstruction des plans atomiques contenant les atomes, d'où la perte de la périodicité du réseau.

c- Région de raccordement (RR)

C'est une région intermédiaire, située entre la région parfaite et la région de défaut. Elle permet, dans la modélisation théorique proposée, de raccorder analytiquement les modes induits par le défaut aux états de phonons évanescents, issus de la zone parfaite.

I. 3. 2. Formulation théorique de la méthode

a- Etude en volume

La formulation théorique, de la méthode de raccordement, commence par la détermination des modes évanescents issus de la région parfaite, se trouvant suffisamment éloignée de la surface. L'équation de mouvement d'un atome de la région de volume, situé au site ℓ , est donnée, dans l'approximation harmonique, par l'équation générale suivante [14] :

$$\omega^2 M_\ell u_\alpha(\ell, \omega) = - \sum_{\ell' \neq \ell} \sum_{\beta} \left(\frac{r_\alpha \cdot r_\beta}{r^2} \right) K(\ell, \ell') [u_\beta(\ell', \omega) - u_\beta(\ell, \omega)] \quad (I. 1)$$

dans laquelle α et β représentent les trois directions cartésiennes (x , y , et z), M_ℓ la masse de l'atome au site ℓ , et $\vec{u}_\alpha(\ell, t)$ l'amplitude de vibration suivant la direction α . r_α et r_β sont respectivement, les composantes cartésiennes selon les directions α et β , du vecteur $\vec{r}(\ell, \ell')$ joignant les positions d'équilibre des atomes aux sites ℓ et ℓ' , r étant le module du vecteur $\vec{r}(\ell, \ell')$ et $K(\ell, \ell')$ la constante de force de rappel entre les atomes des sites ℓ et ℓ' .

Compte tenu de la brisure de symétrie, dans la direction normale au défaut, la relation pour les déplacements dans la direction cartésienne, entre d'une part un atome ℓ appartenant à un plan d'atomes p et d'autre part un atome ℓ' appartenant à un plan d'atomes p' , tous deux parallèles à la surface mais se trouvant dans la région de volume, vérifient la relation suivante :

$$u_\alpha(\ell', p', \omega) = u_\alpha(\ell, p, \omega) \cdot \zeta^{(p'-p)} \cdot e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}(\ell, \ell')} \quad (I. 2)$$

où ζ est un facteur de phase inconnu, normal au défaut, tel que $|\zeta| < 1$; $\vec{q}$ est le vecteur d'onde du réseau réciproque dans la première zone de Brillouin, et $\alpha \in \{x, y, z\}$.

En insérant l'équation (I. 2) dans les équations de mouvement (I. 1), on obtient un système d'équations clos pour les vecteurs déplacements $|u\rangle = |u_\alpha(\ell, \omega)\rangle$, des sites atomiques d'une maille élémentaire dans la zone de volume, qu'on peut analytiquement écrire sous la forme :

$$\omega^2 M_\ell u_\alpha(\ell, \omega) + \sum_{\ell' \neq \ell} \sum_{\beta} \left(\frac{r_\alpha \cdot r_\beta}{r^2} \right) \cdot K(\ell, \ell') \cdot u_\beta(\ell, \omega) \cdot [\zeta^{(p'-p)} \cdot e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}(\ell, \ell')} - 1] = 0 \quad (I. 3)$$

ou sous la forme matricielle suivante :

$$[\Omega^2 I - D(\varphi_x, \varphi_y, \zeta, \lambda)] |u\rangle = |0\rangle \quad (I. 4)$$

où φ_x et φ_y , sont données en fonction des quantités q_x et q_y , composantes du vecteur d'onde $\vec{q}$ suivant les deux directions cartésiennes x et y respectivement, et λ étant une quantité désignant le rapport des constantes de force premiers et seconds voisins, $\Omega = \omega/\omega_0$ étant une fréquence normalisée en fonction de la fréquence caractéristique ω_0 du volume donnée par $\omega_0^2 = K_1/M_\ell$ où K_1 est la constante de force entre premiers voisins en volume.

La condition de compatibilité de ce système donne accès, pour chaque donnée $(\vec{q}, \Omega)$, à une équation polynomiale en ζ dont les solutions caractérisent les différents modes vibrationnels en volume, suivant la direction normale à la surface. Les solutions telles que $|\zeta| = 1$ sont des modes itinérants, et celles vérifiant $|\zeta| < 1$, correspondent à des modes évanescents de la surface vers le volume.

b- Etude en surface

Une fois les modes évanescents, dans tout le domaine $(\vec{q}, \Omega)$ de la région de volume, sont obtenus, on passe à la détermination des états localisés au voisinage de la surface plane du réseau semi-infini. Pour ce faire, on écrit les équations de mouvement (I. 1) pour les sites représentatifs

des trois régions définies auparavant. Ceci conduit naturellement à un système matriciel d'équations M_d , rectangulaire, dont le nombre de déplacements inconnus est plus grand que le nombre d'équations.

Afin de pouvoir résoudre ce système d'équations, on peut réduire le nombre de variables pour en déduire un système d'équations homogènes, ayant le nombre d'équations égale au nombre d'inconnues. Ceci peut se faire, on décrivant, pour chaque donnée $(\vec{q}, \Omega)$, les déplacements atomiques par des ondes évanescentes exprimées comme une combinaison linéaire sur les n modes vibrationnels de volume suivant la direction normale à la surface. Ces n modes correspondent aux n racines ζ satisfaisant la condition $|\zeta| < 1$, provenant de l'étude précédente en volume. La relation suivante fait état de ce raccordement :

$$u_\alpha(\ell, \omega) = \sum_{v=1}^n \zeta_v^{p-p_s} \cdot A(\alpha, v) \cdot R_v \quad (I.5)$$

avec :

- R_v est un vecteur unitaire qui caractérise le mode évanescent v dans la base $\{R\}$;
- $A(\alpha, v)$ représente le poids pondéré associé à la contribution du v -ème mode évanescent suivant la direction cartésienne α ;
- p est la troisième coordonnée de l'atome ℓ considéré, avec $p \geq p_s$ où p_s représente la troisième coordonnée du plan de surface ;
- α parcourt les trois directions cartésiennes x, y et z ;
- n est le nombre de modes évanescents, déterminés dans l'étude en volume ;
- ζ_v est le facteur de phase correspondant aux modes évanescents v de la matrice dynamique en volume.

c- Matrice de raccordement et fréquences de vibration

La détermination simultanée des facteurs de phases ζ_v , caractérisant les modes évanescents, ainsi que les poids pondérés $A(\alpha, v)$, tous deux issus de l'étude en volume, nous permet de définir la matrice de raccordement M_R à l'aide des développements (I.5).

Le produit de la matrice dynamique du système avec la matrice de raccordement ainsi définies, nous conduit alors à une matrice dynamique carrée M_S caractérisant un système d'équations homogènes pour lequel des solutions non triviales données par :

$$\det[\Omega^2 I - M_S(\varphi_x, \varphi_y, \zeta, \lambda)] = 0 \quad (I.6)$$

La détermination des modes vibrationnels localisés au voisinage de la surface métallique considérée. Ce qui permettra de calculer les courbes de dispersions, les densités spectrales et les densités d'états associées aux différents modes localisés au voisinage de la surface.

d- Densité d'états

La densité d'états de phonons $N(\omega)$ quantifie le nombre d'états de vibration, de fréquence ω donnée dans le cristal, tel que la quantité $N(\omega)d\omega$ soit le nombre d'états d'énergie, compris entre ω et $\omega + d\omega$, par unité de volume. [15] Elle représente la somme des fonctions spectrales des différentes directions sur la première zone de Brillouin. Sa détermination s'appuie sur un formalisme basé sur l'opérateur de Green associé à la méthode de raccordement. [16] Cet opérateur est obtenu à partir de la matrice dynamique M_S du système. Il est défini par :

$$G(\Omega^2 + i\varepsilon, \varphi_x, \varphi_y, \zeta, \lambda) = [(\Omega^2 + i\varepsilon)I - M_S(\varphi_x, \varphi_y, \zeta, \lambda)]^{-1} \quad (I.7)$$

La matrice des densités spectrales, pour un vecteur d'onde parallèle à la direction de la surface métallique, est alors donnée par la relation suivante :

$$\rho_{(\alpha,\beta)}^{(\ell,\ell')}(\Omega, \varphi_x, \varphi_y) = 2\Omega \sum_m P_{\alpha m}^{\ell} \cdot P_{\beta m}^{\ell'} \cdot \delta(\Omega^2 - \Omega_m^2) \quad (I.8)$$

où ℓ et ℓ' représentent deux sites différents, α et β deux différentes directions cartésiennes, et $P_{\alpha m}^{\ell}$ la composante α du vecteur déplacement de l'atome ℓ pour la branche d'énergie Ω_m .

La densité d'états, qui correspond à la somme sur φ_x et φ_y de la trace des matrices de densités spectrales, peut alors s'écrire sous la forme générale suivante :

$$D(\Omega) = \sum_{\varphi_x, \varphi_y} \sum_{\ell \alpha} \rho_{(\alpha,\alpha)}^{(\ell,\ell')}(\Omega, \varphi_x, \varphi_y) = -\frac{2\Omega}{\pi} \sum_{\varphi_x, \varphi_y} \sum_{\ell \alpha} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} [Im G_{\alpha\alpha}^{\ell\ell}(\varphi_x, \varphi_y, \Omega^2 + i\varepsilon)] \quad (I.9)$$

I. 4. Fonctions thermodynamiques

Il est bien établi, que les fonctions thermodynamiques locales peuvent être déterminées facilement par les fréquences de vibration des phonons avec les densités d'états vibrationnelles locales correspondantes. Dans l'approximation harmonique, ces fonctions sont déterminées par les expressions suivantes [17, 18] :

$$U_{vib} = 3k_B T \int_0^{\infty} \frac{\hbar\omega}{2k_B T} \coth\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right) N(\omega) d\omega \quad (I.10)$$

$$F_{vib} = 3k_B T \int_0^{\infty} \ln \left[2 \sinh\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right) \right] N(\omega) d\omega \quad (I.11)$$

$$S_{vib} = 3k_B \int_0^{\infty} \left[\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \coth\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right) - \ln \left(2 \sinh\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right) \right) \right] N(\omega) d\omega \quad (I.12)$$

$$C_{vib} = 3k_B \int_0^{\infty} \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right)^2 \frac{1}{\sinh^2\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right)} N(\omega) d\omega \quad (I.13)$$

où U_{vib} , F_{vib} , S_{vib} et C_{vib} sont, respectivement, l'énergie interne de vibration, l'énergie libre de vibration, l'entropie de vibration, et la capacité calorifique du réseau. $N(\omega)$, étant la densité d'états vibrationnelles locales calculées pour la région de surface considérée.

Notons que, nos calculs numériques seront réalisés en se basant sur le modèle d'Einstein proposé en 1907, dans lequel chaque atome oscille indépendamment à la même fréquence ω_E . Cette fréquence dépend de l'intensité de la force de rappel agissant sur l'atome, à savoir la force des liaisons chimiques à l'intérieur du solide.

La simple raison pour laquelle nous avons limité nos calculs au modèle d'Einstein est dû au fait que notre première attention est d'adapter la méthode de raccordement afin qu'elle puisse être utilisée dans calcul des propriétés thermodynamiques et avoir, par conséquent, dans un premier temps un ordre de grandeur relative à ces propriétés.

Par ailleurs, suivant les trois directions cartésiennes, x, y et z, l'équation de mouvement pour chaque atome est décomposée en trois équations indépendantes, ainsi les n atomes du solide seront équivalents à $3n$ oscillateurs harmoniques, chacun vibrant indépendamment à la fréquence ω_E .

Références

- [1] Arnold M. Kosevich, *The cristal lattice, Phonons, Solitons, Dislocations, superlattices*, (WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2005).
- [2] S. D. Borisova, S. V. Eremeev, G. G. Rusina, V. S. Stepanyuk, P. Bruno, and E. V. Chulkov, *Phy. Rev. B.* **78**, 075428 (2008).
- [3] J. D. Patterson and B. C. Bailey, *Solid-state physic: Introduction to the theory*, (Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, 2007).
- [4] L. Dobrzynski, D. L. Mills, *J. Phys. Chem. Solids.* **30**, 1043 (1968).
- [5] R.E. Allen, G.P. Alldredge, F.W. de Wette, *Phys. Rev. B.* **4**, 1648 (1971).
- [6] T. E. Feuchtwang, *Phys. Rev.* **155**, 731 (1967).
- [7] J. Szeftel and A. Khater, *J. Phys. C: Solide. state. Phys.* **20**, 4725 (1987).
- [8] J. Szeftel, A. Khater, F. Mila, S.d'Addato and N. Auby, *J. Phys. C: Solide. state. Phys.* **21**, 2113 (1988).
- [9] G. Belkacemi, B. Bourahla, *J. Phys. Chem. Sol.* **75**, 732 (2014).
- [10] B. Bourahla, O. Nafa, and A. Khater, *Can. J. Phys.* **91**, 343 (2013).
- [11] R. Chadli, A. Khater, and R. Tigrine, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **57**, 21303 (2012).
- [12] M. Belhadi and S. Kheffache, *ISRN Cond. Matt. Phys.* **2012**, 1 (2012).
- [13] A. Khater. N. Auby, R. F. Wallis, *Physica. B.* **168**, 273 (1991).
- [14] A. Maradudin, R. F. Wallis and L. Dobrzynski, *Handbook of Surfaces and Interfaces*, Vol. **3** (Garland STPM Press, New York, 1980).
- [15] E. J. Garboczi and M. F. Thorpe, *Phy. Rev. B.* **32**, 4513 (1985).
- [16] A. Virlovvet, H. Grimech, A. Khater, Y. Pennec, and K. Maschke, *J. Phys.: Condens. Matter.* **8**, 7589 (1996).
- [17] G. Ya-Fang , Z. Hai-Feng , L. Hong-Bo, Z. Dong-Liang , W. Chong-Yu, *Computational Materials Science*, **20** 228-234 (2001).
- [18] W. Fei, A. Kara, and T. S. Rahman, *Phys. Rev. B*, **61**, 16105 (2000).

CHAPITRE II

Propriétés dynamiques et thermodynamiques du système de surface alliage métallique ordonnée Cu (100) – c (2x2) – Au

II.1. Introduction

Il a été largement admis que la surface d'un solide, représentant l'interface avec l'environnement, présente des différences dans les propriétés de celles du volume. Ces différences ont ouvert de nouvelles voies à travers lesquelles on peut affiner les propriétés physiques et chimiques et approcher ainsi le but de concevoir de nouveaux matériaux ayant des caractéristiques bien adaptées. [1] Ces propriétés procurent à la surface un intérêt technologique de première importance autant dans le domaine de l'électronique, de l'optique ou du magnétisme, que dans celui de l'adhésion ou bien de la catalyse, puisqu'elles régissent les interactions du milieu environnant avec le solide. [2, 3] Ainsi beaucoup d'applications pratiques des cristaux dépendent de l'état de leurs surfaces et de leurs propriétés. La compréhension de ces diverses propriétés physico-chimiques passe par une connaissance de leur structure, c'est-à-dire de l'arrangement ordonné ou non des atomes en surface.

L'adsorption d'atomes et de molécules, sur des surfaces de métaux de transitions, a fait l'objet de nombreuses études expérimentales et théoriques. L'étude de ce phénomène se révèle d'une importance capitale au niveau fondamental pour l'étude de la structure électronique, des modes de liaison et de l'effet donneur/accepteur de la surface, et au niveau applicatif dans des réactions aussi diverses. [4, 5] Son origine revient aux situations particulières des atomes de surface des solides auxquels ils manquent des liaisons par rapport à ceux du volume. Des modifications structurales se traduisant par des dilatations ou contractions des distances métal-métal, sous l'effet des molécules de réactifs adsorbées sur la surface.

D'autre part, l'existence d'adsorbats sur une surface d'un solide cristallin, conduit généralement à des changements dans les fréquences des modes normaux, et à des changements dans les amplitudes de déplacement et les vitesses des atomes ou des ions. [6, 7] Ces modifications introduisent dans le cristal des modes propres de vibration dont il est possible de déterminer expérimentalement la fréquence, le plus souvent par spectroscopie d'absorption infrarouge mais aussi par spectroscopie Raman, HAS (Helium Atom Scattering) et IETS (Inelastic Electron-tunneling Spectroscopy). [8]

Par ailleurs, l'étude de ce phénomène de surface offre à la fois un très grand intérêt scientifique et un intérêt tout aussi considérable d'ordre pratique puisqu'elle évoque la catalyse hétérogène, la corrosion, la conversion d'énergie et des applications nombreuses dans les domaines atomique, spatial, électronique et biologique.

Parmi les systèmes de surfaces alliages métalliques ordonnées, obtenus par dépôt d'atomes adsorbat sur des surfaces substrat, qui ont reçu un intérêt considérable, figure celui de la phase ordonnée c (2x2) de l'or sur un substrat de Cuivre (100). La phase est obtenue par la substitution de la moitié des atomes de cuivre par celles de l'or. [9-11] afin de porter notre contribution, pour la communauté scientifique, à l'étude de ce système de surface alliage, nous avons jugé utile de déterminer ces propriétés dynamiques et thermodynamiques. Le formalisme appliqué, à cet effet, est celui de la méthode de raccordement associé à celui des fonctions de Green's, évalué dans le cadre de l'approximation harmonique

II.2. Description du système de surface alliage étudié

Le système de surface alliage métallique ordonnée Cu (100) – c (2x2) – Au, pour lequel nous allons déterminer les propriétés dynamiques et thermodynamiques, est représenté sur la figure (II, 1), ci-dessous. Ce système de surface pourra être préparé par dépôt, en phase vapeur à partir d'une source d'évaporation, d'atomes d'or sur un substrat de Cu(100), suivie d'un recuit à des températures bien déterminées.

Les résultats donnés dans les travaux de J. G. Tobin *et al.* [9], et D. Naumović *et al.* [10], montrent que pour des températures de recuit appropriées du substrat de cuivre, allant jusqu'à la température ambiante, une structure de surface alliage ordonnée apparaît avec une périodicité c(2x2), lorsque la concentration d'atomes d'or déposés est égale à 0.5 ML.

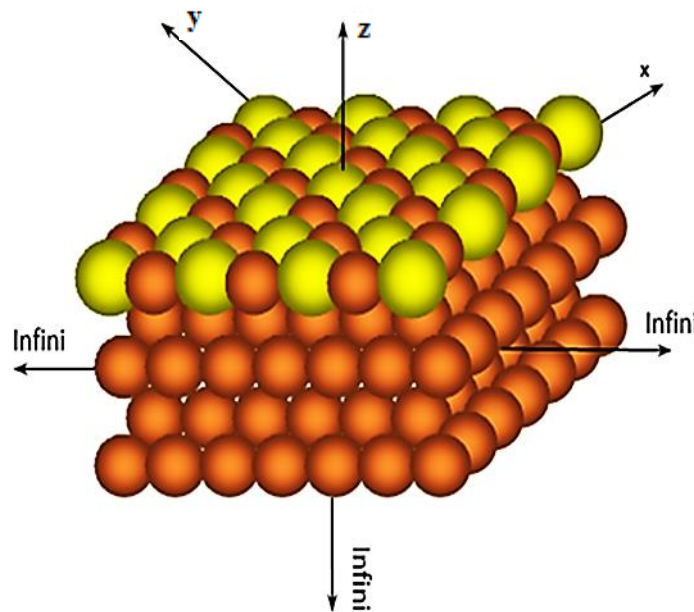


Fig. II. 1 : Structure de surface alliage ordonnée Cu (100) – c (2x2) – Au, obtenue par dépôt d'atomes d'or sur un substrat de cuivre (100). Les atomes de Cu sont représentés en marron et ceux d'Au en jaune.

D'autre part, des études expérimentales du dépôt de l'or sur la surface (100) de cuivre, menées par D. D. Chambliss *et al.* ont montrées l'existence de cette structure de surface alliage ordonnée après le dépôt d'une monocouche d'atomes d'or. Cette structure a été observée par microscopie à effet tunnel (STM). [11]

II.3. Calcul des propriétés vibrationnelles

III. 3.1. Dynamique vibrationnelle du cuivre en volume

Le métal de cuivre se cristallise dans une structure cubique à face centrée (CFC) avec un paramètre de réseau $a_{Cu} = 3.62 \text{ \AA}$. Un atome de cuivre donné, de masse $M_{Cu} = 63.5 \text{ u}$ ($u = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$) appartenant à la région de volume, se retrouve entouré par 18 atomes plus proches voisins ; 12 atomes premiers voisins à une distance $a/\sqrt{2}$ et 6 atomes seconds voisins à une distance a , comme il est indiqué sur la figure (II. 2). Sur cette figure, le repère orthogonal utilisé, est choisi de tel sort que :

l'axe $[ox]$ coïncide avec la direction (100), c'est-à-dire, la direction parallèle à la surface alliage.

l'axe $[oy]$ est selon la direction (010), c'est-à-dire, selon la direction parallèle à la surface alliage.

l'axe $[oz]$ est suivant la direction (001), c'est-à-dire, selon la direction perpendiculaire à la surface alliage.

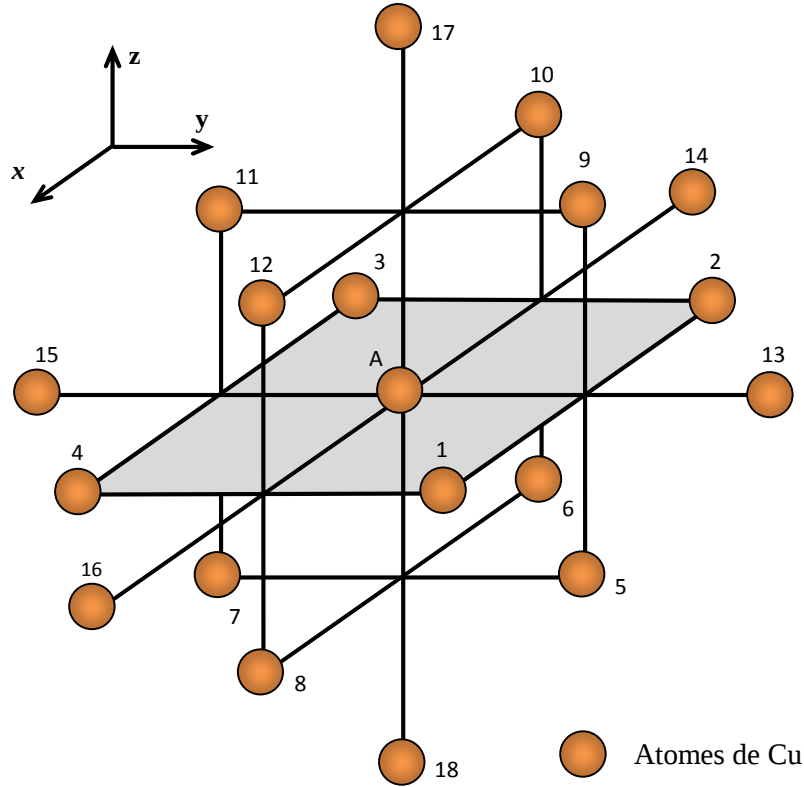


Fig. II. 2 : Environnement atomique d'un atome de Cuivre, dans la région du volume, jusqu'au deuxième atome voisin. Les atomes de 1 à 12 se trouvent à une distance $a/\sqrt{2}$, tandis que les atomes de 13 à 18 sont à une distance a .

L'application de la relation (I. 1) pour un atome de cuivre en volume donne, suivant les trois directions cartésiennes (x , y , et z), un système d'équations de mouvement qu'on peut mettre sous la forme matricielle suivante :

$$[\Omega^2 I - D(\zeta, \varphi_x, \varphi_y, \lambda_0)]|u_\alpha(A)\rangle = 0 \quad (\text{II. 1})$$

où D étant la matrice dynamique du système en volume donnée par :

$$D = \begin{bmatrix} D_1 & D_2 & D_3 \\ D_2 & D_4 & D_5 \\ D_3 & D_5 & D_6 \end{bmatrix}$$

avec :

$$D_1 = -\cos\varphi_x (2\cos\varphi_y + \zeta + \zeta^{-1}) - 2\lambda_0(\cos 2\varphi_x - 1) + 4$$

$$D_2 = 2 \sin\varphi_x \sin\varphi_y$$

$$D_3 = i \sin\varphi_x (\zeta^{-1} - \zeta)$$

$$D_4 = -\cos\varphi_y(2\cos\varphi_x + \zeta + \zeta^{-1}) - 2\lambda_0(\cos 2\varphi_y - 1) + 4]$$

$$D_5 = i \sin\varphi_y (\zeta^{-1} - \zeta)$$

$$D_6 = -(\zeta + \zeta^{-1})(\cos\varphi_x + \cos\varphi_y) - \lambda_0(\zeta^2 + \zeta^{-2} - 2) + 4$$

Dans le système d'équation (II.1), α désigne les trois directions cartésiennes x , y , et z , et $\Omega^2 = (M_{Cu}/K_1) \omega^2$ est la fréquence normalisée, $\lambda_0 = (K_2/K_1)$ est le rapport des constantes de force, premiers et seconds voisins respectivement, et ζ est le facteur de phase générique pour la surface, satisfaisant la condition d'évanescence, suivant la direction cartésien z . Quant à φ_x et φ_y , ce sont des facteurs définis par $\varphi_x = (a/2)q_x$ et $\varphi_y = (a/2)q_y$, où q_x et q_y sont les composantes du vecteur d'onde $\vec{q}$, du réseau réciproque, suivant les directions x et y .

La résolution du problème aux valeurs propres, de la matrice dynamique de volume, permet d'avoir les modes propres Ω_v ainsi que leurs vecteurs propres correspondants. Ceci permet par la suite de tracer les courbes de dispersion dans la région du volume.

Ainsi, pour la matrice dynamique D de l'équation (II.1), des solutions non triviales de ce système conduisent à :

$$\det[\Omega^2 I - D(\zeta, \varphi_x, \varphi_y, \lambda_0)] = 0 \quad (II.2)$$

Qu'on peut exprimer à l'aide d'une équation séculaire caractéristique de degré 8 en ζ ayant la forme suivante :

$$A_0 + A_1\zeta + A_2\zeta^2 + A_3\zeta^3 + A_4\zeta^4 + A_5\zeta^5 + A_6\zeta^6 + A_7\zeta^7 + A_8\zeta^8 = 0 \quad (II.3)$$

où les coefficients A_n sont des fonctions de Ω , φ_x , φ_y et λ_0 .

La symétrie de notre modèle en volume, permet de constater que, si ζ est solution de l'équation (II.3), le facteur de phase ζ^{-1} l'est aussi. Afin de satisfaire la condition d'évanescence, $|\zeta| < 1$, on ne doit prendre que les 4 valeurs physiquement acceptables pour ζ parmi les racines de l'équation (II.3). Le champ d'évanescence sera alors rigoureusement déterminé en volume, pour le système de surface alliage considéré, puisque ces solutions constituent, dans l'espace $\{\Omega, \varphi_x, \varphi_y\}$, la base des modes évanescents.

II.3.2. Dynamique vibrationnelle du système de surface alliage

La présence de la surface alliage, dans notre système considéré, brise la symétrie de translation, suivant la direction normale à la surface, et conduit à des modes de vibrations supplémentaires apparaissant en surface qui n'existait pas en volume. Ces modes sont caractérisés par de très larges déplacements atomiques près de la surface et peuvent être distingués en deux classes. La première correspond aux modes localisés en surface dont les fréquences de vibration sont en dehors du spectre en volume, ils sont bien localisés près de la surface, et leurs amplitudes décroît rapidement depuis la surface vers le volume. Quant à la deuxième classe, elle correspond aux modes de résonances, dont les fréquences se situent dans le spectre en volume et interagissent ainsi avec les modes de volume, et peuvent pénétrer profondément dans le volume.

Notre objectif principal est de déterminer, dans un premier temps, les états de phonons de surface induits par la présence de la surface alliage ordonnée Cu(100) – c(2x2) – Au, qui seront utilisés, par la suite, dans le calcul des grandeurs thermodynamiques associées, en appliquant la méthode de raccordement, qui se révèle un outil de base efficace pour les calculs théoriques et analytiques ainsi que numériques. [12, 13]

Avant d'écrire les équations de mouvement, on doit caractériser tout d'abord l'ensemble des interactions élastiques à la frontière du système de surface alliage considéré. En particulier, nous devons définir des valeurs numériques appropriées pour les constantes de forces, premiers et seconds voisins, pour les paires de liaison (Au – Au), (Cu – Cu), et (Au – Cu) sur chaque plan atomique et entre deux plans atomiques voisins. Ici dans notre travail, pour déterminer ces constantes, on s'est servi des résultats numériques donnés par Wu *et al.* [14]. Dans leur travail, ils calculent les constantes de forces pour un certain nombre de liaisons métal-métal cubique à faces centrées. Leurs résultats sont donnés en fonction de la longueur de liaison entre les sites atomiques correspondants. Compte tenu de la structure cristalline à la limite de la surface alliage, et en négligeant les effets de relaxation ou de reconstruction, nous sommes en mesure donc de déterminer les valeurs numériques des constantes de forces nécessaires pour nos calculs. L'ensemble des constantes de force obtenues, pour les différents paires d'atomes, sont regroupées dans le tableau (II.1) ci-dessous.

Type de pair d'atomes	Longueurs des liaisons (Å)	Constantes de force (J. m ⁻²)
(Cu – Cu) ¹	2.56	K ₁ = 27.20
(Cu – Cu) ²	3.62	K ₂ = 01.62
(Au – Au) ¹	2.88	K ₃ = 34.80
(Au – Au) ²	4.08	K ₄ = 03.85
(Au – Cu) ¹	2.72	K ₅ = 29.80
(Au – Cu) ²	3.85	K ₆ = 02.20

Tab. II. 1 : Les constantes de forces, premiers et seconds voisins, pour le système de surface alliage Cu(100) – c(2x2) – Au, calculées à partir de la référence [14].

Par ailleurs, avant de passer à l'étude du système de surface alliage Cu(100) – c(2x2) – Au, nous avons jugé utile d'étudier tout d'abord le système de surface propre Cu(100), afin de ressortir les effets de l'adsorption de l'atome de l'or sur ce substrat.

a- Système de surface propre Cu (100)

Le système de surface propre Cu(100) est schématisé sur la figure (II. 3) ci-dessous. Les atomes appartenant à cette surface possèdent trois degrés de liberté, ils ont la possibilité de vibrer dans les trois directions cartésiennes. La matrice dynamique $M_d(SP)$, relative au système de surface propre, trouve son origine dans l'écriture des équations du mouvement vibrationnel des atomes (A), (B) et (C). Ces atomes sont choisis d'une manière que la région qui les contient, comprenne aussi bien que des atomes appartenant à la région du défaut (les deux premiers plans atomiques de la région de surface), ainsi que ceux qui appartiennent à la région de raccordement présentant un environnement de la région du volume (le troisième plans atomique à partir de la surface).

L'ensemble de ces équations de mouvement constitue un système d'équations linéaires. Celui-ci, peut se mettre sous forme d'une matrice rectangulaire, contenant plus d'inconnues que d'équations telle que :

$$[M_d(SP)].|u\rangle = |0\rangle \quad (II. 4)$$

où $|u\rangle$ constitue un vecteur colonne, décrivant les déplacements vibrationnels de tous les atomes d'une maille élémentaire de la zone, du système de surface propre considéré.

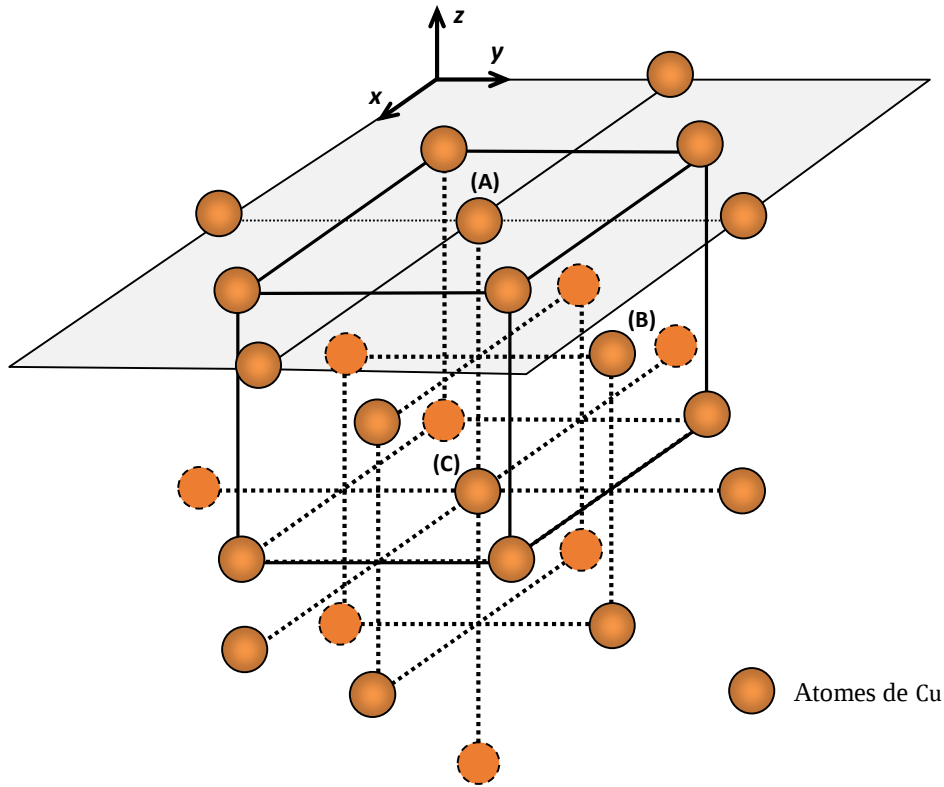


Fig. II. 3 : Environnement atomique de la surface propre ordonnée Cu(100) jusqu'au cinquième plan atomique. Le schéma montre les atomes (A),(B) et (C) pour lesquels les équations de mouvement sont écrites.

et $M_d(SP)$, une matrice de dimension (9×15) , donnée par :

$$M_d(SP) = \begin{bmatrix} b_1 & b_2 & 0 & b_3 & 0 & b_4 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ b_2 & b_5 & 0 & 0 & b_6 & b_7 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & b_8 & b_4 & b_7 & b_9 & 0 & 0 & b_{10} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ b_{11} & 0 & b_{12} & b_{13} & b_2 & 0 & b_{11} & 0 & -b_{12} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & b_{14} & b_{15} & b_2 & b_{16} & 0 & 0 & b_{14} & -b_{15} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ b_{12} & b_{15} & b_{17} & 0 & 0 & b_{18} & -b_{12} & -b_{15} & b_{17} & 0 & 0 & b_{10} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & b_3 & 0 & -b_4 & b_{19} & b_2 & 0 & b_3 & 0 & b_4 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & b_6 & -b_7 & b_2 & b_{20} & 0 & 0 & b_6 & b_7 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & b_{10} & -b_4 & -b_7 & b_9 & 0 & 0 & b_{21} & b_4 & b_7 & b_9 & 0 & 0 & b_{10} \end{bmatrix}$$

avec :

$$b_1 = \Omega^2 - 3 - 2 r_1 (1 - \cos 2\varphi_x) + 2 \cos \varphi_x \cos \varphi_y$$

$$b_2 = -2 \sin \varphi_x \sin \varphi_y$$

$$b_3 = \cos \varphi_x (\cos \varphi_y - i \sin \varphi_y)$$

$$b_4 = -\sin \varphi_x (\sin \varphi_y + i \cos \varphi_y)$$

$$b_5 = \Omega^2 - 3 - 2 r_1(1 - \cos 2\varphi_y) + 2 \cos\varphi_x \cos\varphi_y$$

$$b_6 = \frac{1}{2}(1 + \cos 2\varphi_y - i \sin 2\varphi_y)$$

$$b_7 = -\frac{1}{2}(1 - \cos 2\varphi_y + i \sin 2\varphi_y)$$

$$b_8 = \Omega^2 - 2 - r_1$$

$$b_9 = \frac{1}{2}(1 + \cos 2\varphi_y - i \sin 2\varphi_y + 2 \cos \varphi_x (\cos \varphi_y - i \sin \varphi_y))$$

$$b_{10} = r_1$$

$$b_{11} = \cos \varphi_x (\cos \varphi_y + i \sin \varphi_y)$$

$$b_{12} = -\sin \varphi_x (\sin \varphi_y - i \cos \varphi_y)$$

$$b_{13} = \Omega^2 - 4 - 2 r_1(1 - \cos 2\varphi_x) + 2 \cos\varphi_x \cos\varphi_y$$

$$b_{14} = \frac{1}{2}(1 + \cos 2\varphi_y + i \sin 2\varphi_y)$$

$$b_{15} = -\frac{1}{2}(1 - \cos 2\varphi_y - i \sin 2\varphi_y)$$

$$b_{16} = \Omega^2 - 4 - 2 r_1(1 - \cos 2\varphi_y) + 2 \cos\varphi_x \cos\varphi_y$$

$$b_{17} = \frac{1}{2}(1 + \cos 2\varphi_y + i \sin 2\varphi_y + 2 \cos \varphi_x (\cos \varphi_y + i \sin \varphi_y))$$

$$b_{18} = \Omega^2 - 4 - r_1$$

$$b_{19} = \Omega^2 - 2 r_1(1 - \cos 2\varphi_x) - 2 (2 - \cos\varphi_x \cos\varphi_y)$$

$$b_{20} = \Omega^2 - 2 r_1(1 - \cos 2\varphi_y) - 2 (2 - \cos\varphi_x \cos\varphi_y)$$

$$b_{21} = \Omega^2 - 2(2 + r_1)$$

b- Système de surface alliage Cu(100) – c (2x2) – Au

Le système de surface alliage Cu(100) – c(2x2) – Au , pour lequel nous allons détailler notre étude, est schématisé sur la figure (II. 4) ci-dessous. Les atomes appartenant à cette surface possèdent trois degrés de liberté, ils ont la possibilité de vibrer dans les trois directions cartésiennes.

La matrice dynamique $M_d(SA)$, relative à ce système de surface alliage, trouve son origine dans l'écriture des équations de mouvement vibrationnel des atomes (A), (B), (C) et (D) de la figure (II. 4). Ces atomes sont choisis d'une manière que la région qui les contient, comprenne aussi bien des atomes appartenant à la région du défaut (les trois premiers plans atomiques de la

région de surface), ainsi que ceux qui appartiennent à la région de raccordement présentant un environnement de la région du volume (le quatrième plans atomique à partir de la surface).

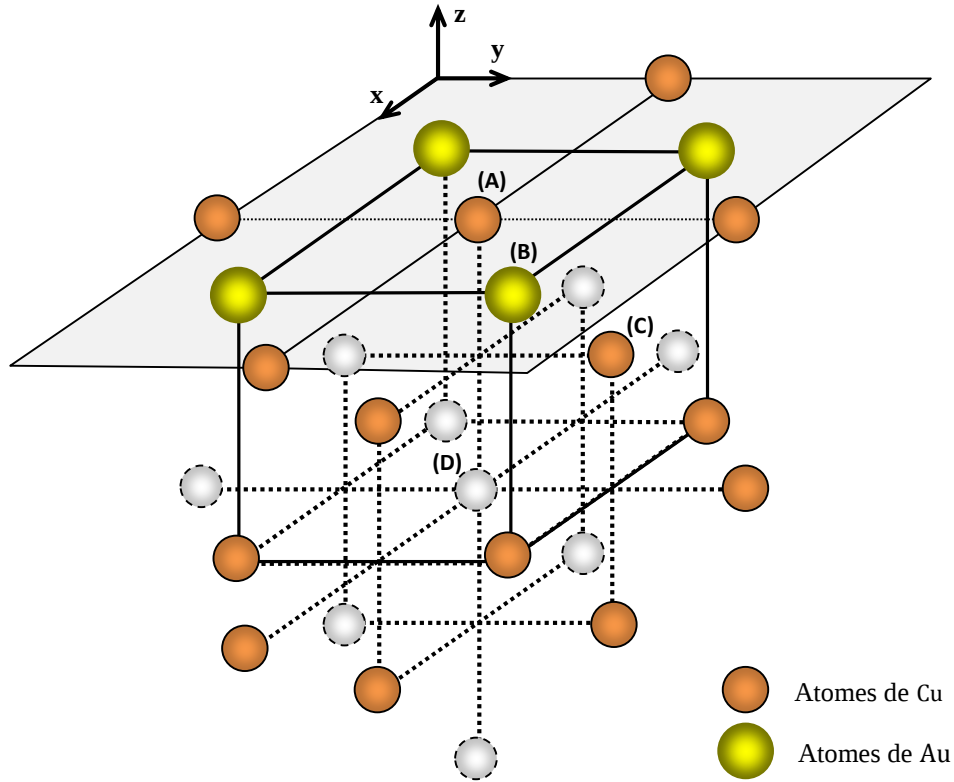


Fig. II. 4 : Environnement atomiques de la surface alliage ordonnée Cu(100) – c(2x2) – Au jusqu’au cinquième plan atomique. Le schéma montre les atomes(A),(B),(C) et (D) pour lesquels les équations de mouvement sont écrites.

L’ensemble de ces équations de mouvement constitue un système d’équations linéaires, qu’on peut mettre sous forme d’une matrice rectangulaire, contenant plus d’inconnues que d’équations telle que :

$$[M_d(SA)]. |u\rangle = |0\rangle \quad (\text{II. 5})$$

où $|u\rangle$ constitue un vecteur colonne, décrivant les déplacements vibrationnels de tous les atomes d’une maille élémentaire de la zone, du système de surface alliage considérée.

et $M_d(SA)$, une matrice de dimension (12×18) , donnée par :

$$M_d(SA) = \begin{bmatrix} d_1 & 0 & 0 & d_2 & d_3 & 0 & d_4 & 0 & d_5 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & d_6 & 0 & d_3 & d_2 & 0 & 0 & d_7 & d_8 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & d_9 & 0 & 0 & 0 & d_5 & d_8 & d_{10} & 0 & 0 & d_{11} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ d_{12} & d_{13} & 0 & d_{14} & 0 & 0 & d_{15} & 0 & d_{16} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ d_{13} & d_{12} & 0 & 0 & d_{17} & 0 & 0 & d_{18} & d_{19} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & d_{20} & d_{16} & d_{19} & d_{21} & 0 & 0 & d_{22} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{23} & 0 & d_{24} & d_{25} & d_{26} & 0 & d_{27} & 0 & d_{28} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & d_{29} & d_{30} & 0 & 0 & 0 & d_{26} & d_{31} & 0 & 0 & d_{29} & -d_{30} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & d_{30} & d_{29} & d_{24} & 0 & d_{23} & 0 & 0 & d_{32} & d_{28} & -d_{30} & d_{33} & 0 & 0 & d_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & d_4 & 0 & -d_5 & d_{34} & d_{26} & 0 & d_4 & 0 & d_5 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & d_7 & -d_8 & d_{26} & d_{31} & 0 & 0 & d_7 & d_8 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & d_{11} & 0 & 0 & 0 & -d_5 & -d_8 & d_{10} & 0 & 0 & d_{35} & d_5 & d_8 & d_{10} & 0 & 0 & d_{11} \end{bmatrix}$$

avec :

$$d_1 = \Omega^2 - 1 - 2 r_4 - 2 r_1(1 - \cos 2\varphi_x)$$

$$d_2 = \frac{r_4}{2} (1 + \cos 2\varphi_x - i \sin 2\varphi_x) (1 + \cos 2\varphi_y - i \sin 2\varphi_y)$$

$$d_3 = \frac{r_4}{2} (1 - \cos 2\varphi_x + i \sin 2\varphi_x) (1 - \cos 2\varphi_y + i \sin 2\varphi_y)$$

$$d_4 = \cos \varphi_x (\cos \varphi_y - i \sin \varphi_y)$$

$$d_5 = -\sin \varphi_x (\sin \varphi_y + i \cos \varphi_y)$$

$$d_6 = \Omega^2 - 1 - 2 r_4 - 2 r_1(1 - \cos 2\varphi_y)$$

$$d_7 = \frac{1}{2} (1 + \cos 2\varphi_y - i \sin 2\varphi_y)$$

$$d_8 = -\frac{1}{2} (1 - \cos 2\varphi_y + i \sin 2\varphi_y)$$

$$d_9 = \Omega^2 - 2 - r_1$$

$$d_{10} = \frac{1}{2} (1 + \cos 2\varphi_y - i \sin 2\varphi_y + 2 \cos \varphi_x (\cos \varphi_y - i \sin \varphi_y))$$

$$d_{11} = r_1$$

$$d_{12} = \frac{r_4}{2} (1 + \cos 2\varphi_x + i \sin 2\varphi_x) (1 + \cos 2\varphi_y + i \sin 2\varphi_y)$$

$$d_{13} = \frac{r_4}{2} (1 - \cos 2\varphi_x - i \sin 2\varphi_x) (1 - \cos 2\varphi_y - i \sin 2\varphi_y)$$

$$d_{14} = \gamma. \Omega^2 - 3r_4 - 2 r_3(1 - \cos 2\varphi_x)$$

$$d_{15} = \frac{r_4}{2} (1 + \cos 2\varphi_x + i \sin 2\varphi_x)$$

$$d_{16} = \frac{r_4}{2} (1 - \cos 2\varphi_x - i \sin 2\varphi_x)$$

$$d_{17} = \gamma. \Omega^2 - 3r_4 - 2 r_3(1 - \cos 2\varphi_y)$$

$$d_{18} = r_4 \cos \varphi_y (\cos \varphi_x + i \sin \varphi_x)$$

$$d_{19} = r_4 \sin \varphi_y (\sin \varphi_x - i \cos \varphi_x)$$

$$d_{20} = \gamma. \Omega^2 - 2r_4 - r_5$$

$$d_{21} = \frac{r_4}{2} (1 + \cos 2\varphi_x + i \sin 2\varphi_x + 2 \cos \varphi_y (\cos \varphi_x + i \sin \varphi_x))$$

$$d_{22} = r_5 (\cos \varphi_x + i \sin \varphi_x) (\cos \varphi_y + i \sin \varphi_y)$$

$$d_{23} = \frac{r_4}{2} (1 + \cos 2\varphi_x - i \sin 2\varphi_x)$$

$$d_{24} = \frac{r_4}{2} (1 - \cos 2\varphi_x + i \sin 2\varphi_x)$$

$$d_{25} = \Omega^2 - r_4 - (3 - 2 \cos \varphi_x \cos \varphi_y) - 2 r_1(1 - \cos 2\varphi_x)$$

$$d_{26} = -2 \sin \varphi_x \sin \varphi_y$$

$$d_{27} = \cos \varphi_x (\cos \varphi_y + i \sin \varphi_y)$$

$$d_{28} = \sin \varphi_x (\sin \varphi_y - i \cos \varphi_y)$$

$$d_{29} = \frac{1}{2} (1 + \cos 2\varphi_y + i \sin 2\varphi_y)$$

$$d_{30} = -\frac{1}{2} (1 - \cos 2\varphi_y - i \sin 2\varphi_y)$$

$$d_{31} = \Omega^2 - 2 (2 - \cos \varphi_x \cos \varphi_y) - 2 r_1 (1 - \cos 2\varphi_y)$$

$$d_{32} = \Omega^2 - 3 - r_4 - r_1$$

$$d_{33} = \frac{1}{2} (1 + \cos 2\varphi_y + i \sin 2\varphi_y + 2 \cos \varphi_x (\cos \varphi_y + i \sin \varphi_y))$$

$$d_{34} = \Omega^2 - 2 (2 - \cos \varphi_x - 2 r_1 (1 - \cos 2\varphi_x))$$

$$d_{35} = \Omega^2 - 4 - 2 r_1$$

$$\gamma = M_{Au}/M_{Cu}$$

c- Effet du rapport de masse

Pour examiner l'influence du rapport de masse de l'adsorbat à celui du substrat, nous avons pensé à déterminer les propriétés vibrationnelles relatives aux deux systèmes de surfaces alliages ordonnées, Cu (100) – c(2x2) – Pd et Au (100) – c (2x2) – Cu. [15, 16] Les deux métaux d'or et de palladium se cristallisent dans une structure cubique à face centrée, avec des paramètres de réseau $a_{Au} = 4.08 \text{ \AA}$ et $a_{Pd} = 3.89 \text{ \AA}$, et des masses $M_{Au} = 196.97 \text{ u}$ et $M_{Pd} = 106.42 \text{ u}$. Les rapports de masse relatives à ces deux systèmes surface sont respectivement, $\gamma_1 = M_{Pd}/M_{Cu} = 1.67$ et $\gamma_2 = M_{Cu}/M_{Au} = 0.32$, quant à celui du système de surface alliage considéré, il est donné par $\gamma = M_{Au}/M_{Cu} = 3.10$.

Par ailleurs, les constantes de forces, premières et secondes voisins, pour les paires de liaison (Pd – Pd), (Cu – Cu), et (Pd – Cu), sont obtenues en suivant la même démarche, utilisée pour le système de surface alliage Cu (100) – c (2x2) – Au, en se basant sur les résultats donnés dans la référence [14]. Les valeurs numériques des constantes de forces nécessaires pour nos calculs, pour le système de surface Cu (100) – c(2x2) – Pd, sont regroupées dans le tableau (II. 2) ci-dessous.

Type de pair d'atomes	Longueurs des liaisons (Å)	Constantes de force (J. m ⁻²)
(Cu – Cu) ¹	2.56	K ₁ = 27.20
(Cu – Cu) ²	3.62	K ₂ = 01.62
(Pd – Pd) ¹	2.75	K ₃ = 44.93
(Pd – Pd) ²	3.89	K ₄ = 04.09
(Pd – Cu) ¹	2.65	K ₅ = 32.61
(Pd – Cu) ²	3.75	K ₆ = 02.50

Tab. II. 2 : Les constantes de forces, premiers et seconds voisins, obtenues pour le système de surface alliage Cu(100) – c(2x2) – Pd, obtenues à partir de la référence [14].

II.4. Propriétés thermodynamiques

La détermination de toutes les fréquences propres de vibration d'un système donné ainsi que les densités d'états vibrationnelles associées, donnent accès à ses propriétés thermodynamiques. A cet effet, nous pouvons obtenir toutes les quantités thermodynamiques, relatives aux systèmes considérés précédemment, à savoir la chaleur spécifique de vibration C_{vib} , l'énergie interne de vibration U_{vib} , l'entropie de vibration S_{vib} et l'énergie libre de vibration F_{vib} , en utilisant les équations (I. 10), (I. 11), (I. 12) et (I. 13), définies dans le chapitre précédent.

II.5. Discussion et interprétation des résultats

II.5.1. Propriétés vibrationnelles

II.5.1.1. Fréquences de vibration

a- Cuivre en volume

La structure cristalline du métal de cuivre ne contient qu'un seul atome, par maille élémentaire, les modes de vibration du réseau cristallin sont donc de type acoustique, c'est-à-dire, qu'ils ont une fréquence nulle quand leur vecteur d'onde est nul. Sur la figure (II. 5) ci-dessous, sont présentées les courbes de dispersion de phonons en volume d'un cristal de cuivre cfc, calculées dans le cadre de l'approximation harmonique, suivant les directions de hautes symétries, pour la partie irréductible de la première zone de Brillouin à deux dimensions.

Suivant la direction Δ , la loi de dispersion comporte deux branches : une branche transversale (indiquée par T) pour laquelle la vibration se propage perpendiculairement au mouvement des atomes, et une branche longitudinale (indiquée par L) pour laquelle la direction de propagation de la vibration et le déplacement des atomes sont colinéaires, c'est pareil suivant la direction Λ . Au point X, nous remarquons que le mode acoustique transversal se dégenère pour donner lieu à deux nouveaux modes. Cependant, trois branches acoustiques sont présentes suivant la direction Σ , une longitudinale (indiquée par L) et deux transversales (indiquées par T_1 et T_2). L'ensemble des vibrations est décrit pour des vecteur d'onde de la première zone de Brillouin, il y a donc N modes propres par branche, où N est le nombre d'atomes formant le cristal de cuivre.

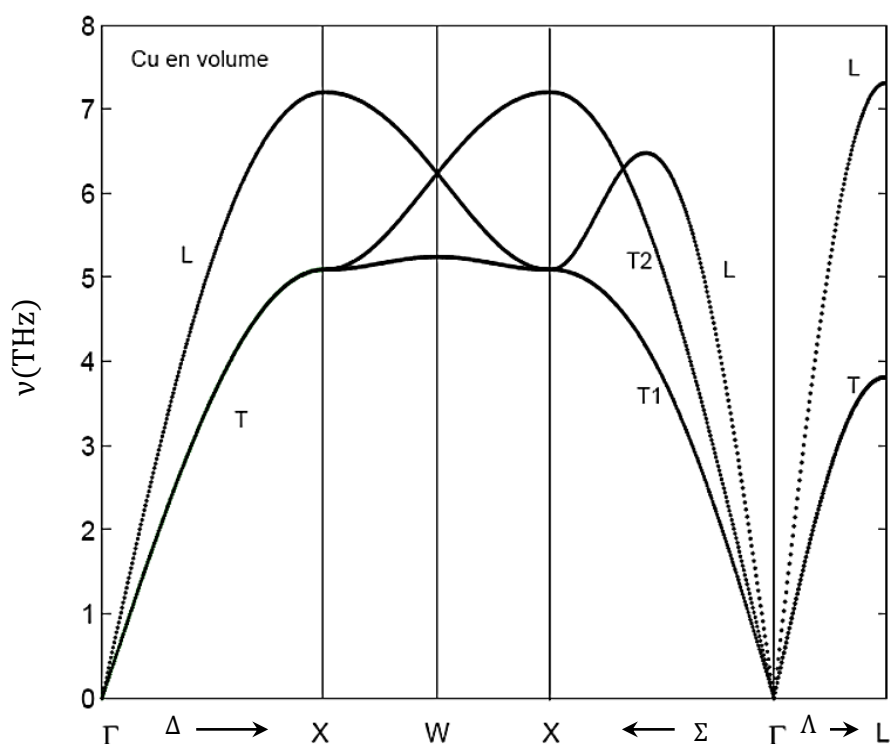


Fig. II. 5 : Courbe de dispersion des phonons en volume d'un cristal de cuivre cubique à faces centrées, suivant les directions de hautes symétries.

Par ailleurs, nous pouvons signaler que nos résultats numériques, donnés ici, pour les courbes de dispersion des phonons, en volume du cristal de cuivre, sont en bon accord avec les résultats expérimentaux donnés par d'autres groupes, comme par exemple ceux de J. S. Nelson *et al* [17] et ceux de C. Barreteau *et al* [18,19], voir en annexe la figure (A, 1).

b- Surface propre Cu (100)

Les courbes de dispersion des phonons de surfaces localisés calculées pour le système de surface propre Cu(100), ainsi que la bande de phonons du volume, suivant les directions de hautes symétrie de la partie irréductible dans la première zone de Brillouin sont représentées sur la figure (II. 6) ci-dessous. Les modes de surface localisés sont désignés par des lignes en pointillés.

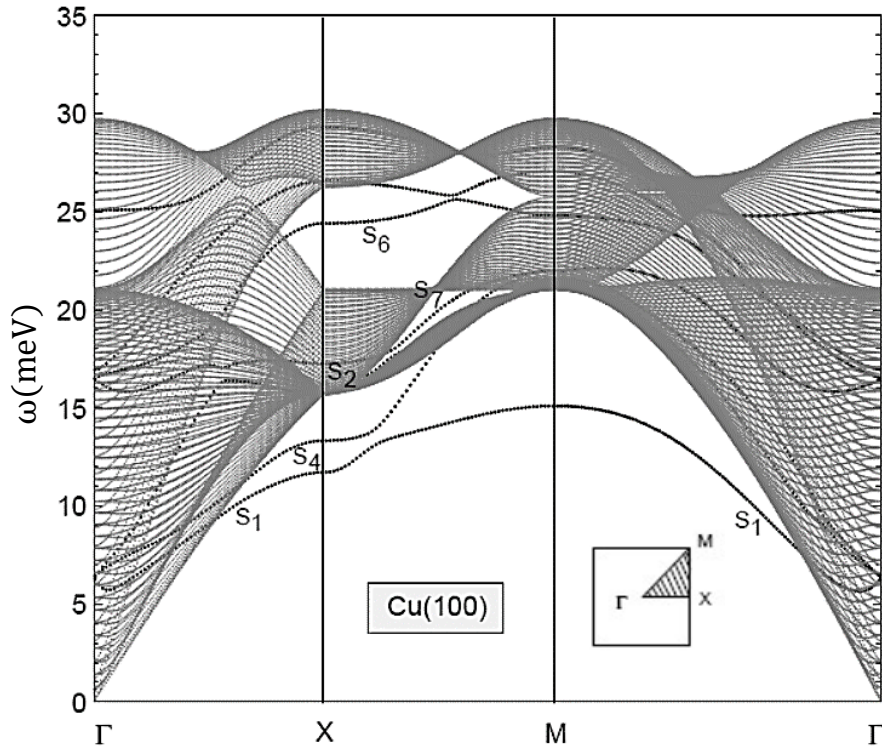


Fig. II. 6 : Les courbes de dispersion des phonons calculées pour le système de surface propre Cu(100) avec la bande des phonons en volume. Les états de surface sont indiqués par des lignes en pointillés.

Il en résulte, de cette figure, que plusieurs modes de vibration localisés apparaissent le long des trois directions de hautes symétries $\overline{\Gamma X}$, $\overline{XM}$ et $\overline{M\Gamma}$. En effet, on peut constater l'apparition de deux branches de phonons de surface, de faibles fréquences, au-dessous du spectre de la bande des phonons de volume, indiquées par S_1 et S_4 . De plus, on observe deux branches de phonons de surface, désignées par S_2 et S_7 , dans la région de gap inférieur, et deux autres branches de phonons de surface, qui sont localisées dans la région de gap supérieure, la plus basse d'entre elles est indiquée par S_6 .

Par ailleurs, notons que, nos résultats numériques, présentés ici, pour le système de surface propre Cu(100), sont favorablement comparables aux résultats théoriques donnés par Heid *et al*, en utilisant la méthode *ab initio*, [20] et aussi à ceux donnés par Talat S. Rahman *et al*, effectués sur la base du formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), [21] à l'exception de quelques petites différences, voir figure (A. 1) (b) et (c) données en annexe. En effet, nos résultats numériques pour ce système de surface propre, montrent l'apparition d'une branche de phonon de surface située dans la région de gap supérieure, au-dessus de la branche S_6 , qu'on ne retrouve pas dans les références [20] et [21].

c- Surface alliage Cu (100) – c (2x2) – Au

Les modes de phonons de surface correspondant au système de surface alliage ordonnée Cu (100) – c (2x2) – Au, de rapport de masse $\gamma = 3,10$, sont donnés sur la figure (II. 7) ci-dessous. Ils constituent, d'une manière générale, une configuration plus importante de phonons de surface et de résonances le long des trois directions de hautes symétries $\Gamma\bar{X}$, $\bar{X}\bar{M}$ et $\bar{M}\bar{\Gamma}$, en comparaisant avec le système de surface propre Cu(100). En effet, on peut observer au-dessous de la bande des phonons en volume, quatre, six et six branches de phonons de surface, de faibles énergies, le long des trois directions de symétries $\Gamma\bar{X}$, $\bar{X}\bar{M}$ et $\bar{M}\bar{\Gamma}$ respectivement. On note aussi deux branches de phonons de surface dans la région du gap de volume supérieur, et trois autres dans la région de gap inférieure.

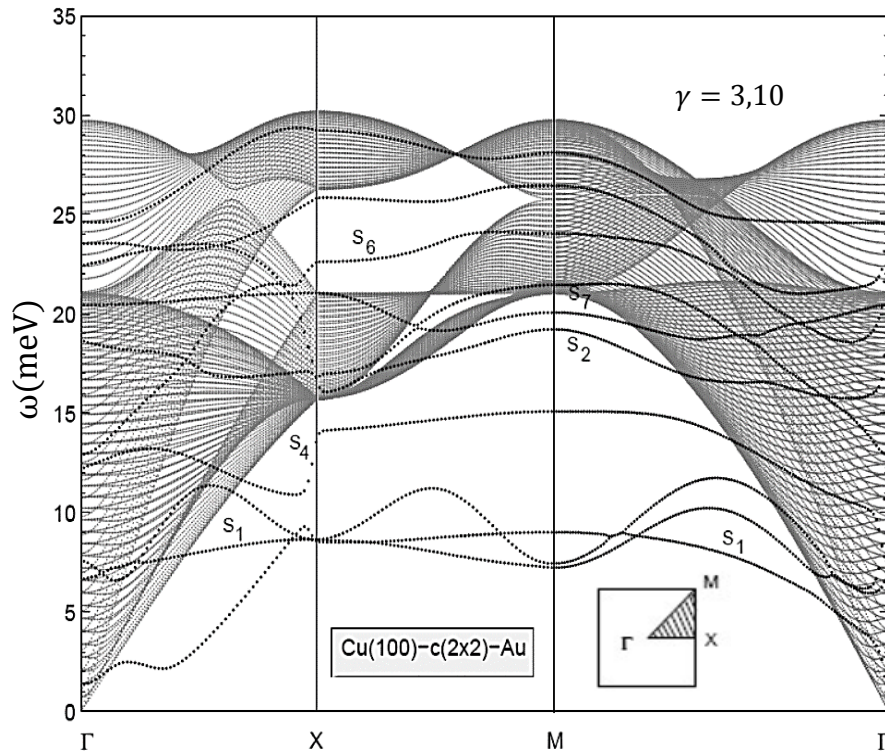


Fig. II. 7 : Courbes de dispersion des phonons de surface, calculées pour le système de surface alliage Cu(100) – c (2x2) – Au, avec la bande des phonons en volume. Les états de surface sont indiqués par des lignes en pointillés.

Cependant, on peut constater, dans les résultats relatives à ce système de surface alliage, que les branches des phonons de surfaces, observées pour le système de surface propre Cu(100), sont maintenues, mais elles sont uniquement poussées vers des énergies plus basses. Cela est dû essentiellement à la présence des atomes d'or (plus lourds) substitués aux atomes de cuivre (plus légers) dans le système de surface propre Cu(100).

d- Effet de masse

➤ Cas du système de surface alliage ordonnée Cu (100) – c (2x2) – Pd

Les modes de phonons de surface correspondant au système de surface alliage ordonnée Cu (100) – c (2x2) – Pd, de rapport de masse $\gamma_1 = 1,67$, sont donnés sur la figure (II. 8) ci-dessous. Ils constituent, d'une manière générale, une configuration plus importante de phonons de surface et de résonances le long des trois directions de hautes symétries $\Gamma\bar{X}$, $\bar{X}\bar{M}$ et $\bar{M}\bar{\Gamma}$ par rapport à ceux observés pour le système de surface propre Cu(100). On peut voir au-dessous de la bande des phonons en volume quatre branches de phonons de surface, de faibles énergies, le long des trois directions de symétries $\Gamma\bar{X}$, $\bar{X}\bar{M}$ et $\bar{M}\bar{\Gamma}$. On peut observer aussi trois branches

de phonons de surface dans la région du gap supérieur, et trois autres dans la région de gap inférieure.

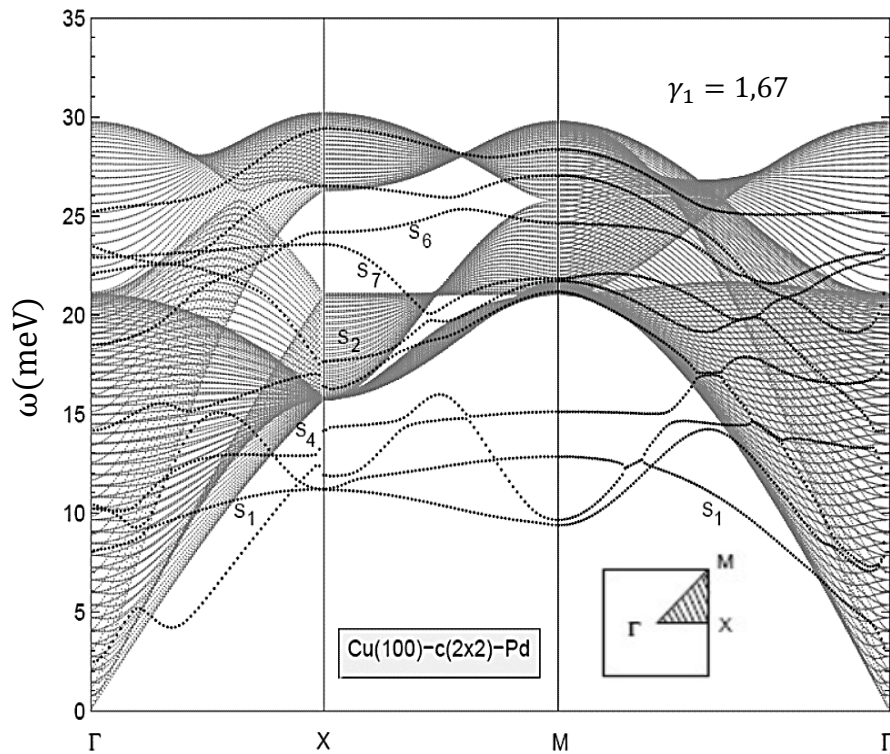


Fig. II. 8 : Courbes de dispersion des phonons de surface calculées pour le système de surface alliage Cu(100) – c (2x2) – Pd, avec la bande des phonons en volume. Les états de surface sont indiqués par des lignes en pointillés.

En outre, on peut constater que les branches de phonons de surfaces calculées pour le système de surface propre Cu(100), sont maintenues avec des petites différences qui apparaissent aux niveaux des modes S_2 , S_4 et S_7 . Cela est dû essentiellement à la présence des atomes de palladium en surface, dans le système de surface alliage, ayant une masse un peu plus lourde que celle des atomes de cuivre.

Par ailleurs, en comparaison avec le système de surface alliage Cu(100) – c (2x2) – Au, on peut voir l'effet de la diminution du rapport de masse qui a fait que les états de phonons de surface soient poussés, un peu plus haut, vers des énergies plus élevées.

➤ Cas du système de surface alliage ordonnée Au (100) – c (2x2) – Cu

Les modes de phonons de surface correspondant au système de surface alliage ordonnée Au (100) – c(2x2) – Cu, de rapport de masse $\gamma_2 = 0,32$, sont donnés sur la figure (II. 9), ci-dessus. Ils constituent, d'une manière générale, une description plus importante de phonons de surface, le long des trois directions de hautes symétries $\overline{\Gamma X}$, $\overline{XM}$ et $\overline{M\Gamma}$, par rapport à ceux observés dans le cas du système de surface propre Au(100). [20] On peut constater trois branches de phonons de surface localisées au-dessous de la bande des phonons en volume, le long des deux directions de hautes symétries $\overline{\Gamma X}$ et $\overline{M\Gamma}$, tandis que suivant la direction de haute symétrie $\overline{XM}$ on note la présence de trois branches de phonons de surface, au-dessous de la bande de volume, et une autre branche juste à la limite inférieure de cette dernière. Egalement, on peut voir aussi deux branches de phonons de surface dans la région du gap de volume supérieur, et une autre dans la région de gap inférieure. Notons ici, par rapport au système de surface propre Au(100), que les branches de phonons de surface indiquées par S_1 , S_2 , S_4 et S_6 sont maintenues avec un léger déplacement vers des énergies un peu plus élevées.

Par ailleurs, la caractéristique la plus frappante dans les branches de phonons de surface relatives à ce système de surface alliage ordonnée, en comparaison à celles des systèmes de surfaces alliages précédents, est l'apparition de trois nouvelles branches de phonons optiques, observées au-dessus de la bande des phonons de volume.

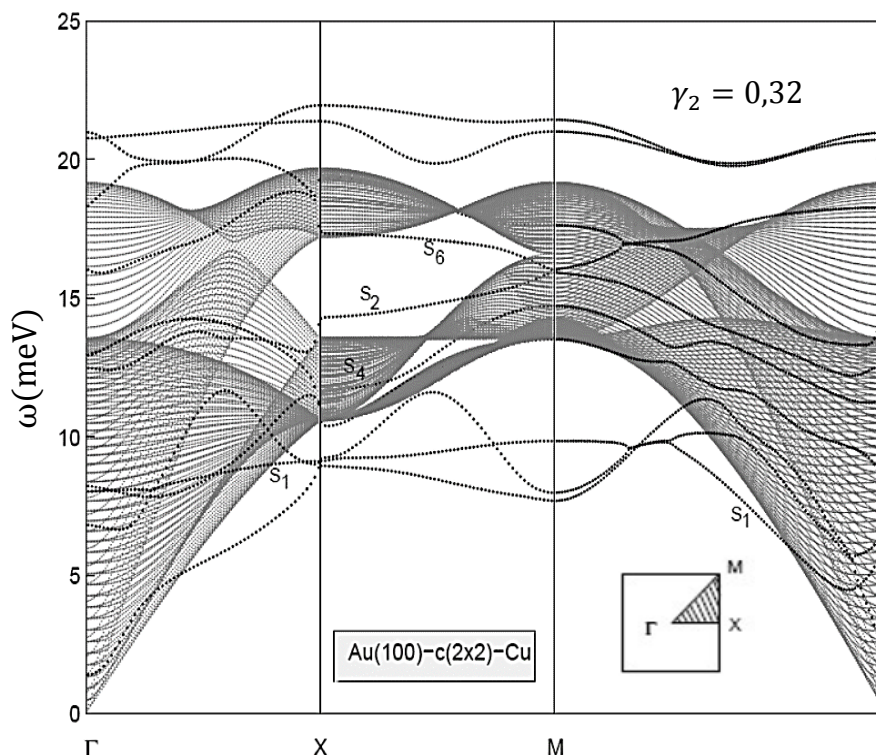


Fig. II. 9 : Les courbes de dispersion des phonons calculées pour la surface alliage, Au(100) – c (2x2) – Cu, avec la bande des phonons en volume. Les états de surface sont indiqués par des lignes en pointillés.

Enfin, une comparaison avec les résultats obtenus pour les deux systèmes de surfaces alliages précédents, de rapports de masse $\gamma = 3,1$ et $\gamma_1 = 1,67$, montrent l'effet de la diminution du rapport de masse (qui devient $\gamma_2 = 0,32$), qui a fait que les états de phonons de surface soient poussés de plus en plus vers des énergies plus élevées (même au-dessus la bande des de volume).

II.5.1.2. Densités d'états

La figure (II. 10), présente les résultats des densités d'états vibrationnelles locales des sites atomiques de Cu et Au dans les deux couches atomiques externes obtenues pour le système de surface alliage ordonnée Cu(100) – c(2x2) – Au. Nous avons identifié ces sites comme suit : Cu couche 1, Au couche 1, et Cu couche 2. Sur la même figure, nous avons présenté également (en trait discontinu) les spectres des densités d'états vibrationnelles des sites atomiques équivalents de cuivre dans le système de surface propre Cu(100) ainsi que les spectres de densité d'états vibrationnelle des atomes du cuivre en volume (en pointillé), dans une même échelle, afin qu'on puisse faire une comparaison avec.

Les modes vibrationnels liés aux déplacements des atomes sont présents partout, ils sont caractérisés par le nombre important de pics apparaissant dans le spectre des densités d'états vibrationnelles de ces sites atomiques, qui montrent des oscillations qui s'étalent sur une plage de fréquence allant de 0 jusqu'à 30 meV, correspondante au domaine de fréquence, de la bande des phonons, de la structure parfaite (en volume).

En outre, le calcul des densités d'états vibrationnelles locales pour ce système de surface alliage, montre que le nombre de pics dus aux déplacements des atomes d'or, à basses fréquences, est plus important que celui due aux déplacements des atomes de cuivre. En effet le

spectre LDOS des sites atomique d'or, dans la première couche atomiques, présente deux pics très nets correspondant aux deux modes localisés existant sur la figure (II. 7), des courbes de dispersion, relative à ce système de surface alliage.

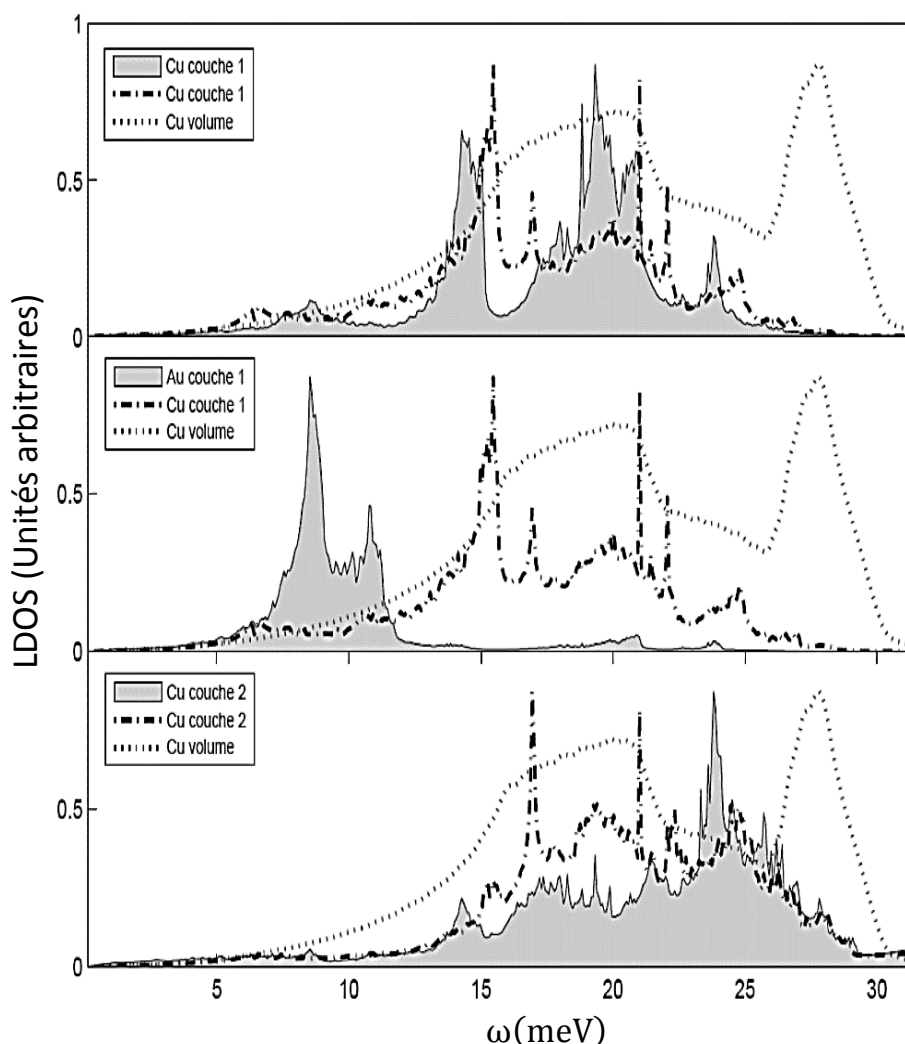


Fig. II. 10 : Densité d'états vibrationnelle locale (LDOS), en continu, des sites atomiques de Cu et Au dans les deux couches atomiques externes pour le système de surface alliage ordonnée Cu(100) – c (2x2) – Au, avec la densité d'états de Cu en volume (en pointillé). Le spectre discontinu représente la densité d'états des sites atomiques équivalents de Cu dans le système de surface propre Cu(100).

On peut noter aussi une diminution importante dans le spectre de la densité d'états vibrationnelles du site atomique de cuivre, dans la première couche atomique, dans le système de surfaces alliages Au/Cu(100), comparé à celui du site atomique équivalent, dans le système de surface propre Cu(100). La raison est due, en principe, à la présence des atomes d'or dans le système surface alliage.

Par ailleurs, on peut constater que les spectres LDOS des sites atomiques de Cu, dans la deuxième couche atomique, pour les deux systèmes de surfaces, Cu(100) et Au/Cu(100), présentent différentes allures. Ce résultat, prévisible, marque les effets des atomes d'or qui atteint la deuxième couche atomique. En effet, le spectre LDOS des sites atomiques de Cu pour le système de surface alliage est loin d'être comparable au spectre des densités d'états vibrationnelles de volume. Cependant, on observe le début d'une telle comparaison spectrale pour le spectre LDOS des sites atomiques de Cu sur la deuxième couche atomique, pour le système de surface propre Cu(100).

II.5. 2. Propriétés thermodynamiques

Dans la présente section, nous allons exposer les propriétés thermodynamiques, à savoir, la chaleur spécifique de vibration, l'énergie interne de vibration, l'entropie de vibration et l'énergie libre de vibration, du cuivre en volume, du système de surface propre Cu(100), et celles des trois systèmes de surfaces alliages ordonnés définis précédemment.

a- Chaleur spécifique

Sur la figure (II. 11) ci-dessous, sont représenté la contribution des phonons à la chaleur spécifique de vibration du système de cuivre en volume, du système de surface propre Cu(100) et des trois systèmes de surfaces alliages ordonnés Pd/Cu(100), Au/Cu(100) et Cu/Au(100), en fonction de la température.

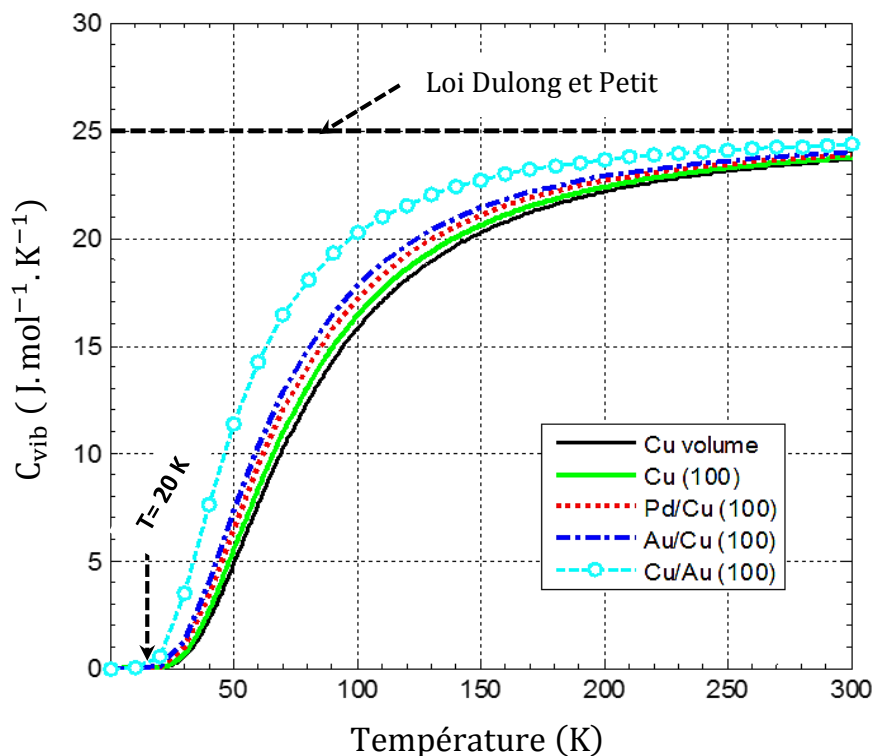


Fig. II. 11 : Variation de la chaleur spécifique de vibration C_{vib} en fonction de la température.

D'une manière générale, la chaleur spécifique, des différents systèmes étudiés, révèle un comportement similaire en fonction de la température dans la plage de température 0 – 300K. Comme deuxième remarque, on peut voir que pour des températures au-delà de $T=20\text{ K}$, la chaleur spécifique croît rapidement jusqu'à ce qu'elle devienne constante à des températures plus élevées. En effet, quand la température augmente de plus en plus, C_{vib} s'approche de la limite classique, prédite par Dulong-Petit, qui vaut $\approx 24.9\text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$. [22]

D'autre part, à basses températures, comme on le voit sur la figure, le modèle d'Einstein prévoit une chaleur spécifique nulle ce qui n'est pas le cas. En effet, d'après le modèle de Debye, la chaleur spécifique à basses températures, c'est-à-dire pour des températures $T \ll T_D$ (où T_D est connue sous le nom de température de Debye), C_{vib} suit une variation en T^3 .

Par ailleurs, à des températures fixes, on peut constater que la contribution des phonons à la chaleur spécifique est faible en volume par rapport aux autres systèmes de surface. Ceci est dû essentiellement à la coupure des liaisons interatomiques en surface, c'est-à-dire que le nombre de coordination des atomes en surface se retrouve diminué par rapport à celui des atomes en volume. En effet, le nombre de coordination passe de 18, dans le volume, à 13 en surface. Egalement, on peut observer que la contribution des phonons à la chaleur spécifique, est plus

importante dans les trois systèmes de surface alliages, que dans le système de surface propre Cu(100). Cela reflète essentiellement l'effet de l'adsorption d'atomes, sur des substrats de surface propre, sur la chaleur spécifique vibrationnelle. Par ailleurs, entre les deux systèmes de surface alliages, Au/Cu(100) et Pd/Cu (100), on peut voir que la contribution des phonons à C_{vib} est plus importante dans le premier système que dans le deuxième. La raison revient sûrement à la diminution du rapport de masse qui passe de $\gamma = 3.10$ à $\gamma_1 = 1.67$, et aussi à l'augmentation de valeurs de constantes de forces, premiers et seconds voisins, voir dans les tableaux (II. 1) et (II. 2).

Enfin, les courbes de la chaleur spécifique relatives aux deux systèmes de surface Au/Cu(100) et Cu/Au(100), montrent que la contribution des phonons à la chaleur spécifique est plus important dans le deuxième système de surface pour lequel le rapport de masse est inférieur à 1. Cela nous amène à conclure que pour une combinaison de deux éléments, la contribution des phonons à la chaleur spécifique est plus importante pour le système présentant un rapport de masse (adsorbat/substrat) inférieur à 1.

b- Energie interne de vibration

La figure (II. 12) ci-dessous, illustre l'évolution de la contribution des phonons à l'énergie interne de vibration en fonction de la température, dans le cas du système de cuivre en volume, du système de surface propre Cu(100) et des trois systèmes de surfaces alliages ordonnées Pd/Cu(100), Au/Cu(100) et Cu/Au(100).

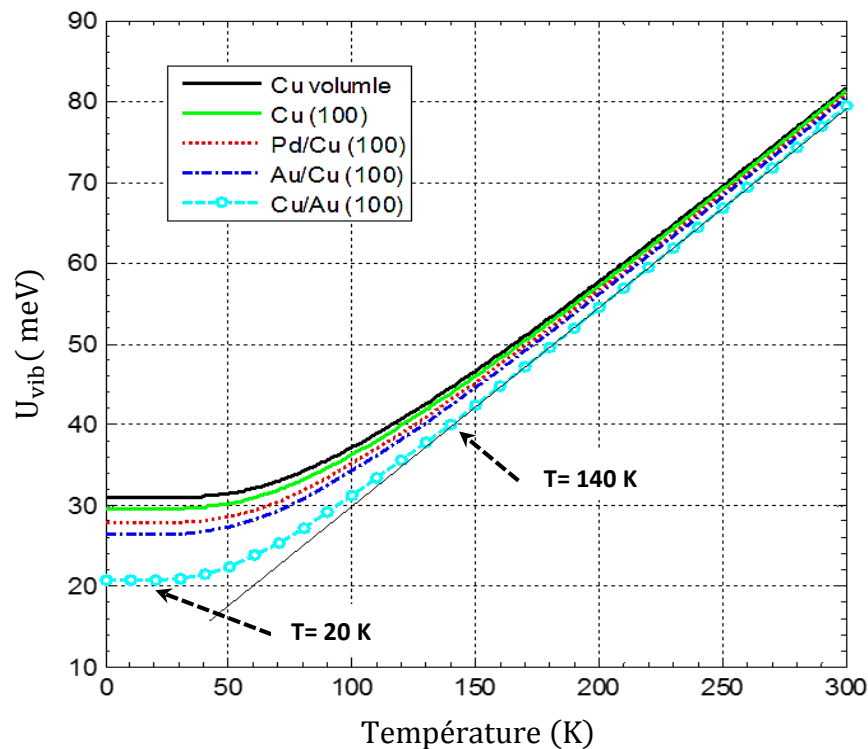


Fig. II. 12 : Variation de l'énergie interne de vibration U_{vib} en fonction de la température.

Tout d'abord, on peut voir que les courbes, relatives aux cinq systèmes étudiés, présentent un comportement similaire en fonction de la température, dans lequel l'énergie interne de vibration croît avec la température. On peut voir aussi sur la figure, que toutes les courbes présentent des valeurs non nulles, de l'énergie interne, à 0 K, qui sont respectivement, pour les systèmes cités précédemment : 30.94 meV, 29.59 meV, 27.82 meV, 26.40 meV, et 20.70 meV. Par la suite, ces valeurs demeurent constantes, sur une gamme de températures allant jusqu'à $T = 20$ K. Au-delà de cette température, l'énergie interne croît rapidement pour atteindre un comportement presque linéaire à partir de la température $T = 140$ K.

Par ailleurs, on peut signaler que la contribution des phonons à l'énergie interne est plus importante dans le système du cuivre en volume, suivie de celle du système de surface propre Cu(100), suivie de celles des trois systèmes de surfaces alliages Pd/Cu(100), Au/Cu(100) et Cu/Au(100). La diminution de l'énergie interne, entre le volume et les systèmes de surface, revient à la diminution du nombre de coordination, qui passe de 18 en volume à 13 en surface. On constate aussi que l'excès dans l'énergie interne, par rapport au volume, est important à basses températures. En effet le déphasage diminue au fur et à mesure que la température augmente et devient presque non apparent pour des températures plus élevées.

D'autre part, les courbes correspondantes aux deux systèmes de surface alliages Pd/Cu(100), Au/Cu(100), montrent que l'énergie interne diminue avec l'augmentation de la masse de l'adsorbat (qui passe de 106 u pour le Pd à 197 u pour Au). Quant aux résultats relatifs aux deux systèmes de surface alliages ordonnées Au/Cu(100) et Cu/Au(100), ils montrent que l'énergie interne est plus importante pour une combinaison de deux métaux présentant un rapport de masse supérieur à 1, entre l'adsorbat et le substrat.

c- Entropie de vibration

Sur La figure (II. 13) ci-dessous, nous avons représenté les résultats obtenus pour la variation de l'entropie de vibration, en fonction de la température, correspondants aux cinq systèmes : cuivre en volume, surface propre Cu(100), et surfaces alliages ordonnées Pd/Cu(100), Au/Cu(100) et Cu/Au(100).

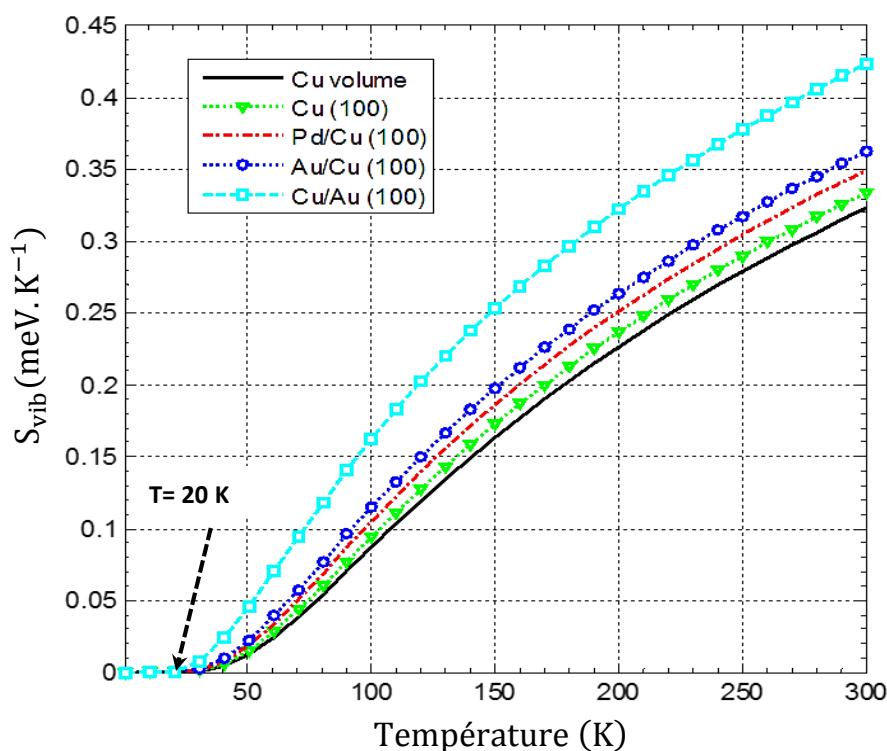


Fig. II. 13 : Variation de l'entropie de vibration S_{vib} en fonction de la température.

La première remarque à constater sur les courbes, relatives aux cinq systèmes étudiés, est qu'elles présentent un comportement identique en fonction de la température, dans lequel l'entropie vibrationnelle croît avec l'augmentation de la température. Notons que la croissance est beaucoup plus rapide au-delà de $T = 20 \text{ K}$. En effet, dans la gamme de température allant de 0 jusqu'à 20 K, l'entropie croît très lentement, et demeure toujours très proche de zéro. Par la suite, au-delà de $T = 20 \text{ K}$, la croissance devient de plus en plus rapide.

Comme deuxième remarque, on peut voir que l'excès dans l'entropie vibrationnelle, entre les différents systèmes de surface étudiés et le volume, est faible à basses températures. En effet, l'excès ne prend effet significatif qu'à partir de $T = 20$ K, où il devient de plus en plus important pour des températures plus élevées.

Par ailleurs, on peut noter un comportement similaire à celui de la chaleur spécifique du réseau, par rapport à la variation en fonction du nombre de coordination, du rapport de masse ainsi que des valeurs des constantes de force.

d- Energie libre de vibration

L'évolution des énergies libres de vibration F_{vib} en fonction de la température, pour le système du cuivre en volume, le système de surface propre Cu(100), et les trois systèmes de surface alliages Pd/Cu(100), Au/Cu(100) et Cu/Au(100), sont représentées sur la figure (II. 14) ci-dessous.

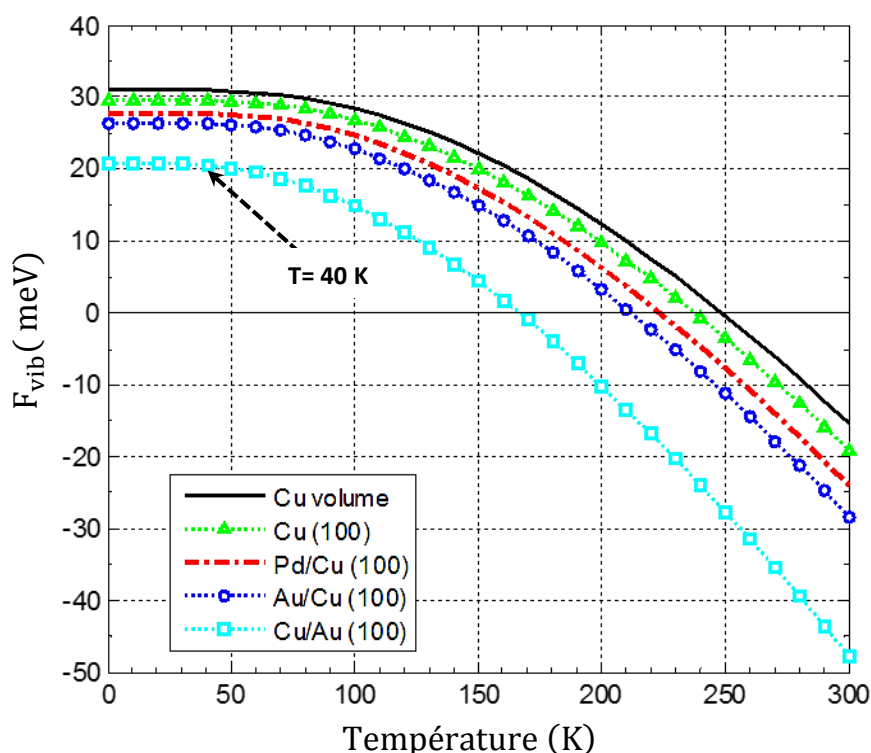


Fig. II. 14 : Variation de l'énergie libre de vibration F_{vib} en fonction de la température.

Nous pouvons constater, tout d'abord, que la contribution des phonons à l'énergie libre de vibration, des systèmes étudiés, présentent un comportement similaire en fonction de la température. Pour des températures allant de 0 à 40 K, F_{vib} demeure constante, les valeurs sont respectivement, pour les systèmes cités précédemment, 30.94 meV, 29.59 meV, 27.82 meV, 26.40 meV, et 20.70 meV. Par la suite au-delà de $T = 40$ K, une diminution progressive de l'énergie libre est enregistrée, et devient assez rapide pour des températures très élevées.

On peut noter aussi que l'excès dans l'énergie libre vibrationnelle, entre les différents systèmes de surface étudiés et le volume est faible à basses températures, et il ne prend effet qu'à partir de $T = 40$ K, où il devient de plus en plus important pour des températures plus élevées.

Par ailleurs, un comportement similaire à celui de l'énergie interne de vibration, est enregistré, vis à vis de la variation en fonction du nombre de coordination, du rapport de masse ainsi que des valeurs des constantes de force, premiers et seconds voisins.

Références

- [1] H. Yildirim, A. Kara and T. S. Rahman, J. Phys.: Condens. Matter. **21**, 084220 (2009).
- [2] H. Lüth, *Surfaces et interfaces of solids*, (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1993).
- [3] P. A. Dowben, A. Miller, *Surface segregation, related phenomena*, (CRC Press, Boca Raton, FL 1990).
- [4] M. A. Vasiliev, J. Phys. D: Appl. Phys. **30**, 3037 (1997).
- [5] M.J. Harrison, D.P. Woodruff, J. Robinson, Surf. Sci, **572**, 309 (2004).
- [6] A.K. Santra, C.N.R. Rao, Appl. Surf. Sci, **84**, 347 (1995).
- [7] B.J. Knapp, J.C. Hasen, J.A. Benson and J.G. Tobin, Surf. Sci, **188**, L675 (1987).
- [8] S. D. Borisova, S. V. Eremeev, G. G. Rusina, V. S. Stepanyuk, P. Bruno and E. V.Chulkov, Phy. Rev. B. **78**, 075428 (2008).
- [9] J. G. Tobin, J. C. Hansen, and M. K. Wagner, J. Vac. Sci. Technol. A, **8**, 2494 (1990).
- [10] D. Naumović, J. Osterwalder A. Stuck, P. Aebi, and L. Schlapbach, Surf. Sci **287/288**, 950 (1993).
- [11] D. D. Chambliss, S. Chiang, Surf. Sci, **264**,187 (1992).
- [12] J. Szeftel, A. Khater ,F, Mila ,S. d'Addato and N. Auby, J. Phys.C : Solide state Phys. **21**, 2113 (1988).
- [13] M. Abou. Ghantous and A. Khater.Eur. Phys. J. B, **12**, 335 (1999).
- [14] E. J. Wu and G. Ceder and A. van de Walle, Phys. Rev. B, **67**, 134103 (2003).
- [15] E. Bussmann, J. Sun, K. Pohl and G. L. Kellogg, J. Phys.: Condens. Matter, **21**, 314016 (2009).
- [16] C. Schlaup, A. Spaenig, P. Broekmann, and K. Wandelt, Phys. Status. Solidi. A, **207**, 254 (2010).
- [17] J. S. Nelson, M. S. Daw, E. C. Sowa, Superlattices and Microstructures, **7**, 259 (1990).
- [18] C. Barreteau, F. Raouafi, M.C. Desjonquères, D. Spanjaard, Surf. Sci, **519**, 15 (2002).
- [19] R.M. Nicklow, G. Gilat, H.G. Smith, L.J. Raubenheimer, M.K. Wilkinson, Phys. Rev. **164**, 922 (1967).
- [20] R. Heid, K.-P. Bohnen, Phy. Rep, **387**, 151 (2003).
- [21] M. A. Ortigoza, R. Heid† and K-P. Bohnen, T. S. Rahman, Phys. Rev. B, **79**, 125432 (2009).
- [22] H.L. Yu , G.W. Yang , Y. Xiao , X.H. Yan , Y.L. Mao , Y.R. Yang , Y. Zhang, Chem. Phys. Lett, **417**, 272 (2006).

Conclusion générale

L'intérêt scientifique, porté ces dernières années, aux propriétés dynamiques et thermodynamiques dans les systèmes de surfaces, a motivé le présent travail dans lequel nous avons appliqué et développé une approche théorique, qui consiste dans la méthode dite de raccordement, et des simulations numériques permettant la détermination des propriétés vibrationnelles et thermodynamiques dans le système de surface alliage métallique ordonnée Cu (100) – c (2x2) – Au.

Nos résultats numériques pour le système de surface alliage métallique ordonnée considéré, de rapport de masse $\gamma = 3.10$, ont mis en évidence, dans un premier temps, l'apparition de nouveaux états de phonons de surface, de faibles énergies, au-dessous de la bande des phonons de volume, en comparaison avec le système de surface propre Cu(100). Ces branches de phonons sont essentiellement dues aux vibrations des atomes d'or dans la direction perpendiculaire à la surface alliage métallique Au/Cu(100). Par la suite, une comparaison avec les deux systèmes de surface alliages métalliques ordonnées Cu (100) – c (2x2) – Pd et Au (100) – c (2x2) – Cu, de rapports de masse $\gamma_1 = 1.67$ et $\gamma_2 = 0.32$, a montrée que les états de phonons de surface sont sensibles à la valeur du rapport de masse. En effet la diminution, de ce dernier, entraîne un déplacement des états localisés vers des énergies plus élevées. Dans le cas du système de surface alliage Au (100) – c (2x2) – Cu, trois états sont enregistrés au-dessus de la bande des phonons de volume.

D'autre part, le calcul des densités d'états vibrationnelles locales pour ce système de surface alliage, a montré que le nombre de pics dus aux déplacements des atomes d'or, à basses fréquences, est plus important que celui due aux déplacements des atomes de cuivre. Les résultats ont montrés la présence de deux pics très nets correspondant aux deux modes localisés, déjà vus sur la figure des courbes de dispersion relative à ce système de surface alliage. De plus, nous avons noté une diminution importante dans le spectre de la densité d'états vibrationnelles, du site atomique de cuivre, dans la première couche atomique, dans le système de surfaces alliages Au/Cu(100), comparé à celui du site atomique équivalent dans le système de surface propre Cu(100). La raison est due, en principe, à la présence des atomes d'or dans le système de surface alliage.

Par ailleurs, l'analyse des propriétés thermodynamiques en volume et dans les systèmes de surface considérés, a montré, d'une part, comment ces propriétés évoluent en fonction de la température, et d'autre part, comment ces propriétés sont sensibles à un certain nombre de paramètres, à savoir, le nombre de coordination, le rapport de masse, et les valeurs des constantes de force, premiers et seconds voisins. Nous avons constaté, par exemple, que la diminution du nombre de coordination, qui passe de 18 en volume à 13 en surface, entraîne à la fois, une diminution dans l'énergie interne et l'énergie libre de vibration, et une augmentation dans la chaleur spécifique et l'entropie vibrationnelle.

Enfin, reste à noter que le résultat obtenu pour la chaleur spécifique, et la mise en évidence du modèle de Dulong-Petit, pour les hautes températures, constitue une preuve concrète de la validité de nos résultats numérique, et de ce fait, de notre approche théorique basée sur la méthode de raccordement associé au formalisme des fonctions de Green's, évalué dans le cadre de l'approximation harmonique.

Annexe des figures :

Dans cette annexe nous avons donné les courbes de dispersion des phonons relatives aux résultats expérimentaux et théoriques obtenues par d'autres chercheurs.

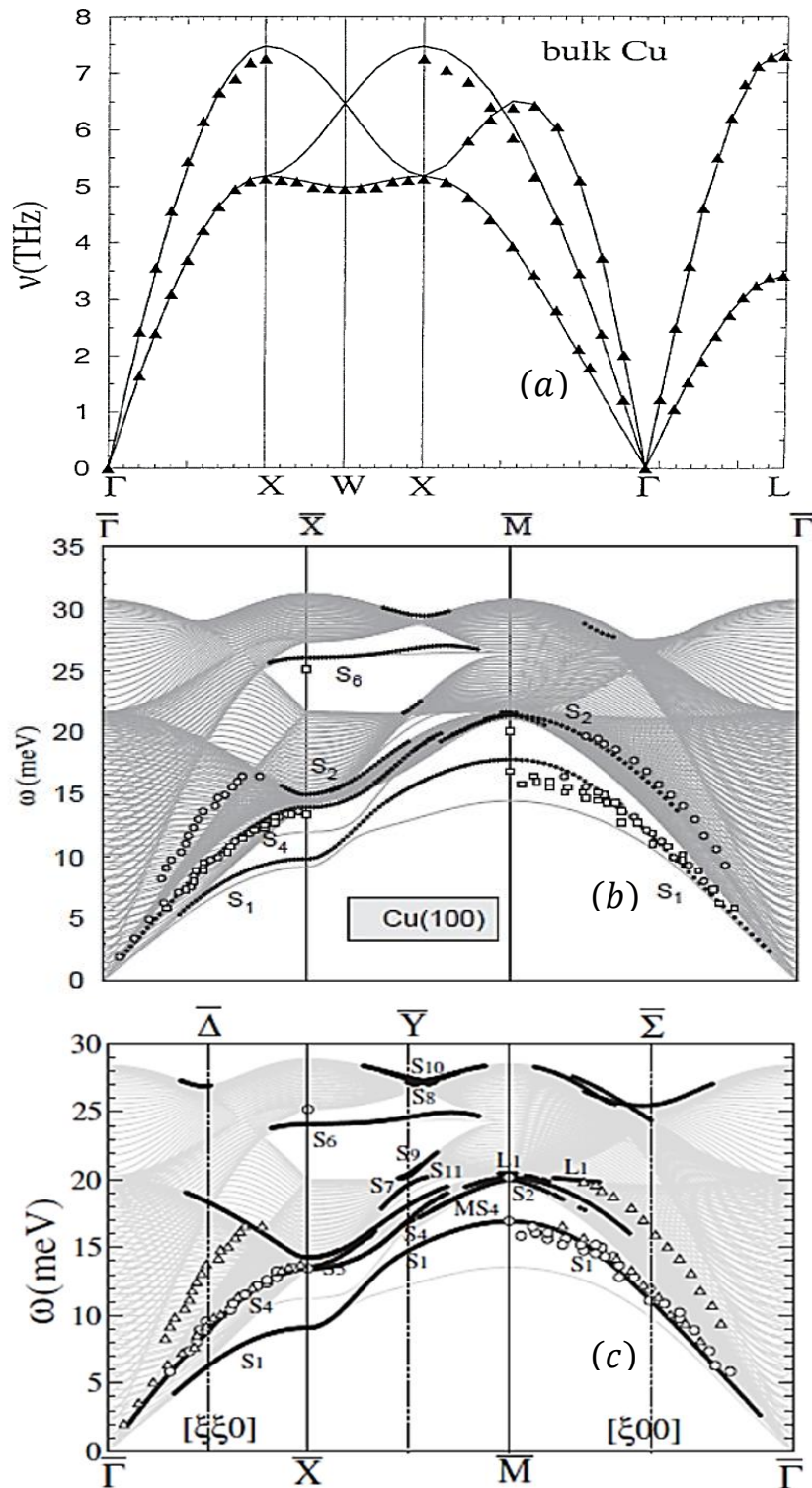


Fig. A. 1 : (a) Courbes des phonons du cuivre en volume ; en traits pleins les résultats théoriques et en triangles les mesures expérimentales. [18] (b) et (c) Courbes des phonons du système de surface propre Cu(100) ; les résultats théoriques sont indiqués en traits continus, tandis que ceux obtenus expérimentalement en cercles, en carrés, et en triangles. [20, 21]