

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI DE TIZI-OUZOU

FACULTE : DES SCIENCES
DEPARTEMENT : DE PHYSIQUE

THESE DE DOCTORAT

SPECIALITE : PHYSIQUE
OPTION : PHYSIQUE DES MATERIAUX

Présentée par :
RABAH CHADLI

Sujet :

Modélisation théorique de la dynamique vibrationnelle des couches ultra minces des surfaces alliages métalliques ordonnées, avec applications aux systèmes de surfaces alliages Pd-Cu et Pd-Au

Soutenue le : **16 / 05 / 2012**

Devant la commission d'examen composée de :

M. Hellal	Slimane	Professeur (UMMTO)	Président
M. Tigrine	Rachid	Professeur (UMMTO)	Rapporteur
M. Antoine	Khater	Professeur (U. du Maine, le Mans France)	Co-Rapporteur
M. Belhadi	Mehand	Professeur (U. Adrar)	Examineur
M. Bradai	Djamel	Professeur (USTHB)	Examineur
M. Bourahla	Boualem	M. C. A (UMMTO)	Examineur

Remerciements

Le travail de cette thèse a été réalisé dans le cadre d'une collaboration entre l'université de Tizi-Ouzou (Algérie) et l'université du Maine (France), sous la direction conjointe du professeur Rachid Tigrine du laboratoire de physique et chimie quantique (LPCQ) de l'université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, et du professeur Antoine Khater du laboratoire de physique de l'état condensé (LPEC) de l'université du Maine au Mans en France. Je tiens à remercier vivement les deux directeurs de rattachement de ces deux laboratoires de recherche ainsi que mes deux encadreurs de thèse pour leurs conseils, leur soutien et leurs précieuses orientations, tout le long de la formation doctorale, ce qui m'a permis de mener à bien mon travail de recherche.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Monsieur le professeur S. Hellal, d'avoir accepté de présider le jury de cette thèse, ainsi qu'aux professeurs M. Belhadi et D. Bradai, et au Docteur B. Bourahla, qui m'ont fait l'honneur de contribuer à l'examen de mon travail, en faisant partie du jury de cette thèse.

Qu'il me soit permis, de remercier l'ensemble des chercheurs membres de notre laboratoire LPCQ, et en particulier les chercheurs de notre équipe de recherche pour leur encouragement tout le long de ma formation doctorale.

Je tiens à remercier également l'ensemble du personnel du laboratoire de Physique de l'Etat Condensé (LPEC) de l'Université du Maine, qui m'a fourni un accueil très chaleureux et qui ont facilité mon intégration dans leur laboratoire de recherche lors de mon séjour scientifique de longue durée.

Mes plus grand remerciements vont naturellement aussi à mes parents, ma femme, mon fils Abderrahmane et mon frère Rachid et à ma grande famille, ainsi que mes amis, qui m'ont toujours soutenu et encouragé en toutes circonstances.

Table des matières

Introduction générale.....	4
Chapitre 1	
Introduction à l'étude des surfaces	7
1. 1 Définition et progression de la notion de surface à travers le temps.....	7
1. 2 Importance de l'étude des surfaces.....	10
1. 3 Concepts et notions de base pour l'étude des surfaces	11
1. 3.1 Le concept de cellule élémentaire de surface	11
1. 3.2 Géométrie des surfaces de faible-indexe d'un cristal cfc	11
1. 3.3 Relaxation et reconstruction de surface.....	13
1. 3.4 Notion de surfaces alliages	14
1. 3.5 Energie de surface	15
1. 4 Notations utilisées pour les structures de surface.....	16
1. 4. 1 Notation matricielle	16
1. 4. 2 Notation de <i>Wood's</i>	18
1. 4. 3 Quelques exemples	19
1. 4 Quelques techniques expérimentales pour l'analyse des surfaces.....	21
1. 4. 1 Diffraction d'électrons de basse et de haute énergie (LEED et RHEED)	22
1. 4. 2 La spectroscopie d'électrons Auger (SEA).....	24
1. 4. 3 Microscopie à effet tunnel (STM).....	25
1. 4. 4 La microscopie à force atomique (AFM).....	26
1. 4. 5 Microscopie électronique en transmission	27
1. 4. 6 Microscopie électronique a balayage (MEB).....	28
1. 4. 7 La spectrométrie photoélectronique X (SPX).....	29
1. 4. 8 Spectrométrie photoélectronique UV	31
Références	33
Chapitre 2	
Méthodes de calcul des propriétés vibrationnelles des surfaces ordonnées.....	35
2. 1 Introduction	35
2. 2 Rappels sur la dynamique des vibrations cristallines dans les systèmes ordonnés	36
2. 3 Dynamique vibrationnelle des surfaces ordonnées	39
2. 3. 1 Rappel.....	39
2. 3. 2 Les différentes méthodes utilisées.....	39

2. 4 Formulation générale de la méthode de raccordement pour le calcul des états de phonons de surface	43
2. 4. 1 Description générale	43
2. 4. 2 Formulation du problème	44
2. 4. 3 Calcul des densités d'états vibrationnelles	47
Références	48

Chapitre 3

Propriétés vibrationnelles des surfaces alliages métalliques ordonnées Pd/Cu(100) 49

3. 1 Introduction	49
3. 2 Description des systèmes de surfaces alliages étudiés	51
3. 3 Dynamique vibrationnelle des surfaces alliages Pd/Cu(100).....	53
3. 3. 1 Dynamique vibrationnelle des atomes de cuivre en volume	54
3. 3. 2 Dynamique vibrationnelle en surface	56
3. 4 Discussion et interprétation des résultats numériques	71
3. 4. 1 Propriétés vibrationnelles en volume	71
3. 4. 2 Vibrations des surfaces alliages ordonnées Pd/ Cu (100).....	72
3. 4. 3 Spectres des densités d'états vibrationnelles	76
3. 5 Conclusion	80
Références	80

Chapitre 4

Stabilité et propriétés vibrationnelles de la surface alliage ordonnée Cu(110)-2x1-Pd ... 82

4. 1 Introduction	82
4. 2 Stabilité et description structurale du système de surface alliage ordonné Cu(110) – (2x1) – Pd.....	84
4. 2. 1 Le système de surface propre Cu(110)	84
4. 2. 2 Le système de surface alliage ordonné Cu(110) – 2x1 – Pd.....	84
4. 3 Détails des calculs	85
4. 3. 1 Dynamique vibrationnelle en volume loin de la surface alliage	86
4. 3. 2 Matrice dynamique du système de surface alliage Cu(110) – 2x1 – Pd.....	89
4. 3. 3 Matrice de raccordement du système	93
4. 4 Résultats de calculs et discussion	95
4. 4. 1 Vibrations des surfaces	95
4. 4. 2 Densités d'états vibrationnelles	98
4. 5 Conclusion	100
Références	101

Chapitre 5

Calcul des propriétés vibrationnelles de la surface alliage ordonnée Pd/Au(111) dans son domaine de stabilité 103

5. 1 Introduction 103

5. 2 Description et stabilité de la surface alliage Au(111) – $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ – Pd..... 105

5. 3 Etats vibrationnels de la surface alliage métallique ordonnée Au(111) – $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ – Pd 107

5. 3. 1 Dynamique vibrationnelle en volume loin de la surface alliage 108

5. 3. 2 Matrice dynamique du système de surface alliage ordonnée Au(111) – $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ – Pd..... 111

5. 3. 3 Matrice de raccordement 119

5. 4 Discussion et interprétation des résultats numériques 122

5. 4. 1 Vibrations de la surface alliage Au(111) – $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ – Pd 122

5. 4. 2 Densité d'états vibrationnelle 124

5. 5 Conclusion 127

Références 127

Conclusion générale et perspectives..... 130

Annexe A

Propriétés de symétrie et cristallographie..... 132

A. 1 Petit rappel de cristallographie 132

A. 2 Première zone de Brillouin et direction de symétrie 133

A. 2.1 Cas de la surface (100) 133

A. 2. 2 Cas de la surface (110) 134

A. 2. 3 Cas de la surface (111) 135

Annexe B

Rappels sur la dynamique des vibrations cristallines dans l'approximation harmonique 137

Approximation harmonique et mise en équations 137

Annexe C

Petit lexique des acronymes et abréviations utilisées dans le texte 143

Introduction générale

La science des matériaux est indissociable de l'histoire de l'humanité à un point que certaines périodes ont reçu le nom des matériaux utilisés (âge de la pierre taillée, âge de la céramique, âge du bronze, âge du fer, etc.). Les surfaces de ces matériaux ont toujours fait l'objet d'une attention particulière. L'état morphologique des surfaces, qui peut être considéré à plusieurs échelles, influence très fortement les propriétés physiques et chimiques de celles-ci. Le développement de la science des matériaux et plus particulièrement de la physique de l'état condensé a conduit les physiciens et chimistes à comprendre que les propriétés d'un matériau dépendaient étroitement de sa structure (défauts compris) et de son environnement. Le nombre d'atomes situés à la surface d'un matériau étant faible par rapport au nombre d'atomes de volume, on pourrait penser que les effets de la surface sur les propriétés d'un matériau sont généralement négligeables. Ce n'est pas le cas pour au moins trois raisons :

- La surface d'un matériau est le lieu d'échange entre le matériau considéré et son environnement (on ne peut donc pas la négliger).
- Du fait de la rupture de symétrie de translation due à la présence d'une surface, la structure atomique ou électronique de surface doit différer de celle du volume sous-jacent. Les propriétés de surface n'ont donc aucune raison d'être a priori identiques à celles du volume sous-jacent.
- La course vers la réalisation de structures ou composants de taille nanométrique confère aux propriétés de surface une importance grandissante : pour un matériau de 1 cm^3 le rapport nombre d'atomes de surface/ nombre d'atomes de volume est de l'ordre de 10^{-8} ; pour une structure constituée de 10^3 atomes, il devient de l'ordre de $1/2$.

Par ailleurs, l'amélioration des matériaux existants et le développement de nouveaux matériaux sont reconnus comme étant un des domaines-clés de l'essor industriel. Les traitements de surface permettent, par une combinaison appropriée des propriétés-volume et propriétés-surface, de réaliser des économies en matériau et en énergie. Des matériaux totalement nouveaux peuvent également être générés. Les nanomatériaux composés d'un alliage bimétallique sont actuellement très étudiés, en particulier en raison, notamment, de leurs potentiels d'applications possible en catalyse et stockage magnétique de l'information.

Il est maintenant très bien établi que l'adsorption modifiée la structure de la surface fondamentale d'un cristal. L'un des plus radicaux types de modifications qui peut se produire est quand les atomes adsorbats substituent une partie des atomes substrat de la couche extérieure pour créer une phase de surface alliage (généralement sur une seule couche). Ceci peut se produire même lorsque les atomes de l'adsorbat et du substrat sont immiscibles dans le volume. Des structures de surfaces alliages typiques impliquent la substitution de 1/2 des atomes de surface sur une surface cfc (100) pour former une phase $c(2 \times 2)$ ordonnée, ou la substitution de 1/3 des atomes de surface sur une surface cfc (111) pour former une phase $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ ordonnée.

Les surfaces alliages jouent un rôle important dans les processus catalytiques et croissance cristalline, puisque les défauts structuraux s'avèrent être des sites d'activité chimique importants, et endroits préférentiels pour l'adsorption des différents atomes et molécules qui, selon les conditions, peuvent accélérer ou retarder les réactions ayant lieu en surface. Afin de comprendre le transport d'énergie dans ces processus, il serait très important de connaître la structure des modes vibrationnels en surface. Le caractère des phonons sur les surfaces alliages est prévu pour être modifié en comparaison à celui des surfaces propres planes de faibles-indices. En plus des états de surface habituels localisés sur des atomes de terrasse, d'autres modes localisés au niveau d'une surface alliage peuvent apparaître. Ceci a motivé le présent travail, qui vise à calculer, notamment, les propriétés vibrationnelles des surfaces alliages métalliques ordonnées constituées par le dépôt d'atomes adsorbat sur des surfaces substrat, en utilisant la méthode de raccordement.

Dans le premier chapitre de cette thèse, nous avons rappelé quelques généralités et concepts de base conçues pour l'étude des surfaces. Ainsi, nous avons rappelé la définition et la progression de la notion de surface à travers le temps, les notations utilisées pour décrire les structures des systèmes surfaces, et quelques techniques expérimentales utilisées pour l'étude et l'analyse des surfaces.

Le second chapitre est consacré à la description de la méthode utilisée, pour l'étude de la dynamique des excitations élémentaires (phonons). Elle s'appuie principalement sur une approche théorique, qui consiste dans la modélisation théorique proposée de raccorder analytiquement les modes vibrationnels, induit par une surface alliage, aux les modes évanescents issus de l'étude en volume loin de la surface. D'autres méthodes théoriques

existent dans la littérature scientifique conçues pour ce genre d'étude, nous faisons rappel de certaines d'entre elles dans ce chapitre.

Dans le chapitre suivant, nous avons appliqué la méthode de raccordement pour le calcul des propriétés vibrationnelles (détermination des courbes de dispersion de phonons de surface ainsi que des densités d'états vibrationnelles locales), des trois systèmes de structures de surfaces alliages métalliques ordonnées, issus du dépôt de différentes concentration d'atomes de palladium sur une surface (100) d'un substrat de cuivre, à savoir les trois système de surfaces : Cu (100) – c(2x2) – Pd, Cu (100) – 2x1 – Pd, et Cu (100) – 2x2 – Pd.

Le quatrième chapitre, présente une étude du système de surface alliage Cu (110) – 2x1 – Pd, formé par dépôt d'atomes de palladium sur la surface (110) du substrat de cuivre. Ce système de surface présente deux types de surfaces (110) : une pure couche de Cu (110) comme première couche atomique et une couche d'alliage ordonnée de Cu (110) – 2x1 – Pd comme deuxième couche atomique, avec des chaînes de Pd – Cu le long de la direction cristalline $[1\bar{1}0]$.

Le dernier chapitre est consacré à l'étude des propriétés vibrationnelles d'un autre système de structure de surface alliage métallique, qui est plus compliqué par rapport aux systèmes précédents, à savoir le système de surface Au(111) – $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ – Pd. La complexité vient du fait que le nombre d'atomes formant la maille élémentaire en surface pour ce système est plus grand, en comparaison avec celui des systèmes précédents.

Enfin, nous terminons notre travail par une conclusion générale, qui illustre les principaux résultats obtenus à travers notre étude suivie des perspectives que notre approche offre dans le domaine de recherche sur les surfaces alliages métalliques, qui ouvrent de nombreuses voies à la résolution des problèmes qui peuvent être envisagés. Le lecteur trouvera également en annexes, quelques développements secondaires qui auraient inutilement alourdi le cours de l'exposé mais qui peuvent aider à mieux comprendre les détails de notre travail.

Chapitre 1

Introduction à l'étude des surfaces

1.1 Définition et progression de la notion de surface à travers le temps

Il est connu que le comportement d'un matériau est souvent déterminé par une couche superficielle de quelques nanomètres. Un nanomètre est en effet un millionième de *mm*, et donc une couche d'une telle dimension est complètement invisible à l'œil nu, et tout à fait intangible dans la réalité de tous les jours. Ce sont pourtant seulement ces quelques nanomètres qui vont influencer de nombreuses propriétés superficielles des matériaux telles que la dureté, le frottement et l'usure, mais aussi l'aspect, la conductivité superficielle, la résistance à la corrosion et l'adhésion. Faire explorer ces nanomètres est le but de l'analyse de surface.

Dans la science des surfaces, il est tout d'abord important de définir ce que l'on entend par surface d'un matériau ou d'un solide. La définition la plus simple, consiste à dire que la surface d'un solide est la partie extérieure faisant l'interface entre le milieu ambiant et le solide lui-même. D'un point de vue pratique, la surface d'un matériau est constituée d'une couche monoatomique de ce matériau le séparant de son environnement. Cette monocouche est tout à fait essentielle en ce qui concerne les réactions de catalyse, les phénomènes d'adsorption, les processus électrochimiques ou encore l'utilisation de capteur.

Par ailleurs, l'histoire de la physique des surfaces à travers le temps peut être illustrée en six grandes étapes [1], que nous pouvons décrire succinctement comme suit :

- **Réalisation de l'importance des surfaces en physique**

Les études préliminaires de surface sont toutes plus ou moins reliées à l'étude des phénomènes capillaires. Dès 1500, *Léonard de Vinci* constate qu'un liquide s'élève spontanément dans un tube capillaire, mais ce n'est qu'au début du XIXe siècle que des physiciens tels que *Young* en 1805 ou *Laplace* en 1806, mettent en place, les bases physiques de la capillarité fondées sur la notion d'énergie de surface. Ensuite, *Gauss* (1830) définit la notion de surface d'un solide et *Faraday* (1833) met en évidence le phénomène de fusion de surface. Par suite, *Lord Rayleigh* en 1887, démontre l'existence d'ondes élastiques de surface, et en 1891, *Drude* montre que du point de vue optique, il existe à la surface d'un matériau une couche de transition d'épaisseur atomique.

- **Thermodynamique et structure des surfaces, définition des concepts**

Les propriétés thermodynamiques de surface sont introduites de façon rigoureuse par *Gibbs* à la fin du XIXe siècle (1877), et ce n'est qu'au début du XXe siècle que l'on comprend que la forme d'équilibre d'un petit objet est une image de l'anisotropie de son énergie de surface (*Wulff*, 1901). Par ailleurs, les premières expériences de diffraction d'électrons mettent en évidence la structure cristallographique des surfaces en présence d'une adsorption étrangère (*Davisson* et *Germer*, 1927), adsorption dont les propriétés thermodynamiques sont mises en évidence par *Langmuir* et *Blodgett* dans les années 1927 à 1930. Les premiers jets moléculaires sont mis au point par *Wood* et *Knudsen* (1915) puis *Dunoyer* (1919). La notion d'états de surface est définie dans les années 1940 par *Bardeen*, dans le cas du germanium.

- **Surface et croissance, définition des concepts**

Etant donné que la surface est le lieu privilégié de la croissance d'un cristal, les mécanismes de croissance cristalline sont rapidement reconnus comme liés aux propriétés de surface. Les travaux pionniers de *Stranski* ou de *Volmer* dans les années 1928 à 1940 permettent en 1950 à *Burton*, *Cabrera* et *Frank* de décrire les mécanismes de croissance des différents types de faces cristallines. C'est également dans les années 1950 à 1960 que sont

développés les travaux de *Herring* ou *Mullins* sur les notions de potentiel chimique de surface.

- ***La révolution, l'invention de l'ultra-vide***

La mise en évidence de l'adsorption sur une surface étrangère avait souligné la nécessité de disposer de surfaces propres et stables dans le temps, pour comprendre leurs propriétés. Les premiers travaux de *Langmuir* sur les surfaces liquides nécessitaient de nettoyer périodiquement leur surface avec un buvard pour ôter les impuretés qui s'y accumulaient. Dans le cas des surfaces de verre, *Adams* expliquait même en 1830 comment les nettoyer avec une feuille d'artichaut. Ce n'est que dans les années 1960 que furent mises au point les premières techniques de contrôle (et surtout de mesure) de vide de l'ordre de 10^{-10} torr, permettant de disposer de surfaces propres et le restant pendant toute la durée de l'expérience. C'est à la même époque que commencèrent à se développer des moyens de calcul numérique, qui serviront de support à toutes les sciences. Le fait d'être capable de préparer des surfaces propres, de façon reproductibles, conférait à la physique des surfaces une nouvelle dimension. C'est dans les années 1960 – 1970 que se développe également l'étude des propriétés électroniques (*Kohn et Sham*, 1965) ou dynamiques (*Maraduddin, Wallis*, etc.) des surfaces. L'acte officiel de naissance de la physique des surfaces est vraisemblablement la création en 1964 du journal *Surface Science* puis en 1967 du *Journal of Crystal Growth*.

- ***Le développement des sondes de surface***

C'est dans les années 1970 qu'apparaissent les premières méthodes d'analyse de surface développées initialement par *Siegbahn* (spectroscopie X, 1960), *Brundle* (spectroscopie électronique, 1974), *Harris, Weber et Peria, Palmberg et Rhodin* (spectroscopie Auger, 1974), *Propst* (spectroscopie de perte d'énergie, 1967), etc. C'est également à cette époque que sont développées les méthodes d'étude des structures de surface par diffraction d'électrons (RHEED et LEED) (*Lander*, 1962), diffraction X en incidence rasante, donnant une image du réseau réciproque de la surface. C'est également en 1970, qu'à Cambridge puis Boston, apparaissent les premières études par synchrotron. L'utilisation combinée de jets moléculaires et de méthodes de préparation, d'analyse et de contrôle des surfaces permettront le développement des méthodes dites d'épitaxie par jets moléculaires, techniques largement répandues dans les laboratoires, principalement pour des applications en microélectronique.

- **La révolution de la résolution atomique**

Les premiers efforts de visualisation dans l'espace direct de la structure atomique de surface remontent à *Erwin Müller*, dans les années 1940 à 1950, avec le microscope à effet de champ. Mais la vraie révolution eut lieu dans les années 1980 avec l'invention par *Binnig* et *Rohrer* (1982) de la microscopie par effet tunnel (STM) permettant de visualiser les atomes (en fait la densité électronique de surface). Diverses microscopies dites à champ proche vont alors se développer. Le STM, permettra même au début des années 1990, de manipuler les atomes et ainsi de construire atome par atome des structures de taille nanométrique. Bien qu'il soit difficile de prédire l'avenir d'une discipline, il semble que la physique des surfaces arrive maintenant à un niveau de maturité tel qu'elle puisse s'ouvrir vers d'autres disciplines, notamment la biologie, avec l'étude des surfaces bio-fonctionnalisées ou l'étude de la surface d'objets biologiques complexes. Les problèmes à résoudre restent cependant nombreux tant du point de vue théorique que du point de vue expérimental.

1.2 Importance de l'étude des surfaces

Une des questions les plus importantes qu'on pourrait poser au sujet des surfaces est pourquoi l'étude des surfaces a reçue une grande importance à travers le temps ?

L'étude des surfaces a reçue une grande importance à travers le temps pour plusieurs raisons dont on peut citer :

- Tout les phénomènes vraiment intéressants se produisent sur les surfaces des objets, par exemple, c'est sur la surface de la terre, en général, que des phénomènes importants se produisent.
- En fait, la surface est la première chose que l'on voit, soit à l'œil nu, ou avec des sondes différentes, par exemple, la diffraction d'électrons, la diffusion d'atome d'Hélium, etc.
- Les surfaces dominent plusieurs activités dont on peut citer par exemple : la catalyse hétérogène, les sondes de gaz, les phénomènes de corrosion, l'adhérence, et la lubrification, etc.
- Plus la taille d'un objet est petite, plus l'importance relative de la surface (donc important dans le domaine des « nanotechnologies »).

- Des phénomènes intéressants, peuvent être observés sur la surface / interface mais pas en volume, par exemple :
 - Les excitations de surface : surface phonons, plasmons de surface, etc.
 - Les reconstructions de surface (réarrangement atomique en surface).
 - Les phénomènes à deux dimensions uniquement, par exemple, propriétés d'un gaz d'électrons 2D.

1.3 Concepts et notions de base pour l'étude des surfaces

Dans cette partie, nous avons regroupé quelques concepts et notions de base utiles pour l'étude et l'analyse des surfaces. Noter que, nous n'avons pas détaillé ces concepts et notions, mais nous avons juste donné le nécessaire, qui va aider à mieux comprendre notre travail.

1.3.1 Le concept de cellule élémentaire de surface

Une cellule élémentaire (ou unitaire) de surface est définie comme étant la plus simple unité fondamentale répétée périodiquement, qui peut être identifiée dans un plan d'atomes de surface ordonnée. Par translation répétée de cette cellule unitaire, la totalité de la surface d'atomes pourra être reconstruite.

1.3.2 Géométrie des surfaces de faible-indice d'un cristal cfc

Dans une structure cubique à faces centrées, les atomes sont situés aux 8 sommets d'un cube d'arête " a " ainsi qu'au centre des 6 faces du cube. Chaque atome situé à un sommet est tangent aux atomes occupant le centre des faces passant par ce sommet. Ces faces se répartissent en 4 faces verticales au dessus et 4 faces verticales au dessous appartenant aux 4 cubes supérieurs et aux 4 cubes inférieurs dont il constitue le sommet commun, et 4 faces horizontales dans le plan séparant ces deux séries de 4 cubes. On obtient donc pour le réseau cubique faces centrées une valeur de coordination égale à 12. Le réseau cubique à faces centrées a donc un arrangement d'atomes plus dense que celui d'un réseau cubique centré, ce que confirme le nombre d'atomes par maille égal à $(8 / 8) + (6 / 2) = 4$, ce qui donne pour la masse volumique, $\rho = 4 A / (\mathcal{N} a^3)$ ou A est la masse atomique de l'élément métallique et \mathcal{N} le nombre d'Avogadro ($6,02 \cdot 10^{23}$).

La diagonale d'une face du cube correspond à 4 rayons atomiques soit pour le paramètre de maille : $a = 4r/\sqrt{2}$. Le nombre de proches voisins d'un atome, situé sur la surface, va quant à lui dépendre de l'orientation cristallographique de la portion de surface qui le contient. Pour la structure cubique à faces centrées, il y a trois arrangements possibles des atomes de surface correspondant respectivement aux plans cristallographiques d'indices (100), (110), et (111). Ces trois cas sont schématisés sur la figure 1. 1 ci-dessous. Pour une surface (100), le nombre n de plus proches voisins d'un atome vaut 6, il est de 8 pour une surface (110), et de 9 pour une surface (111).

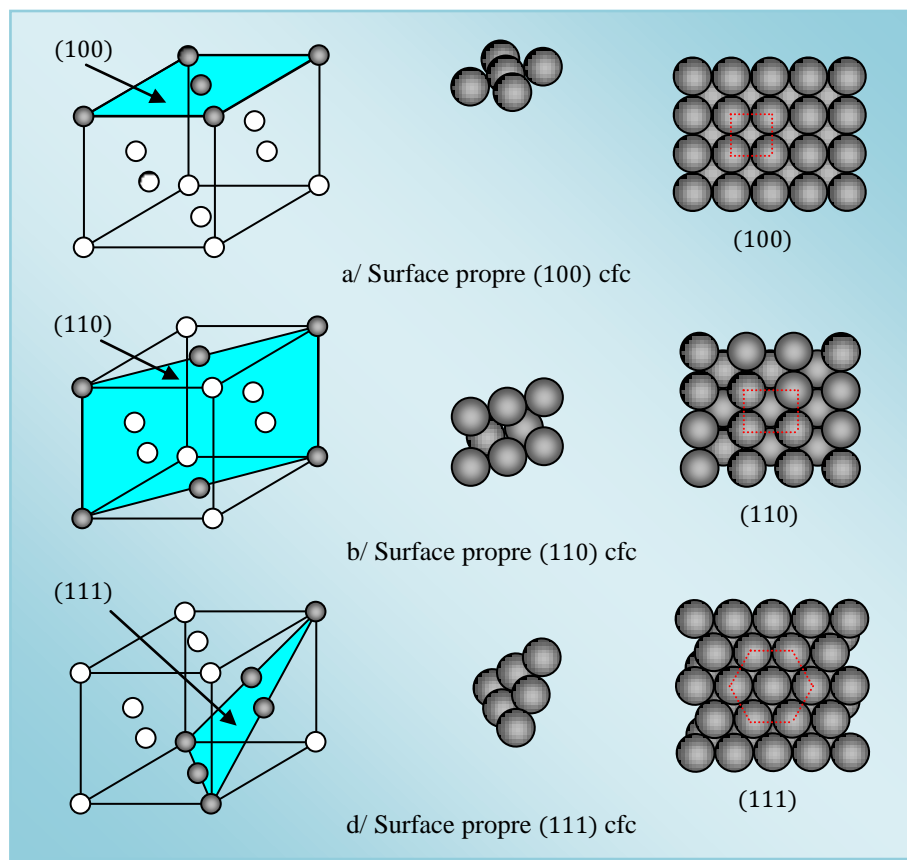


Fig. 1. 1 : Les trois structures de surfaces propres (100), (110), et (111) d'une structure cristalline cubique à faces centrées.

La plupart des éléments métalliques se cristallise dans une structure cubique à faces centrées (cfc). Parmi eux on trouve le cuivre (Cu), l'argent (Ag), l'or (Au), aussi bien que les métaux catalytiques important le nickel (Ni), le rhodium (Rh), le palladium (Pd), l'iridium (Ir) et le platine (Pt). Les surfaces de ces métaux ont été étudiées, intensivement, depuis les premiers jours de la science des surfaces [2].

1. 3. 3 Relaxation et reconstruction de surface

La structure cristalline des matériaux massifs résulte de la minimisation de l'énergie totale du système. Il en est de même, pour une surface, il n'y a donc aucune raison que la structure de la surface prolonge celle du volume, sauf si cette configuration de surface présente la plus faible énergie. Le processus physique de formation d'une surface implique, une augmentation de l'énergie interne du système, à cause des liaisons chimiques coupées à l'interface entre le solide et le vide. Par conséquent, les atomes qui sont proches de la surface, se trouvant dans une configuration énergétique défavorable, peuvent se déplacer légèrement vers une nouvelle configuration d'équilibre stable. Cela correspond à un nouveau minimum pour l'énergie de surface. En général, on considère deux types de modification de la structure de surface par rapport à celle de volume : une relaxation des premiers plans atomiques ou une reconstruction de surface [3].

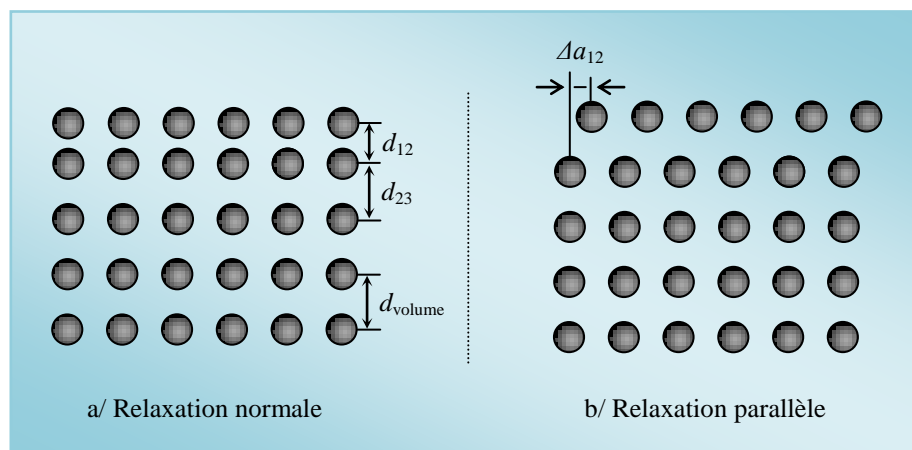


Fig. 1. 2 : Illustration schématique de la relaxation (a) normale et (b) parallèle dans la couche atomique extérieure d'un cristal semi-infini.

Dans le premier cas, appelé relaxation de surface, la symétrie de la surface est conservée, et on assiste à un déplacement rigide de toute la première couche atomique (seule la distance entre plans atomiques est modifiée par rapport au volume en approchant la surface). Dans bien des cas cela consiste en une diminution de la distance entre le premier et le deuxième plan atomique (voir la figure 1. 2 ci-dessus), mais il peut aussi s'agir d'un déplacement latéral ou bien d'une rotation de toute la couche.

Par contre, dans le second cas, c'est la structure cristallographique même du plan de surface qui est modifiée. Dans le cas général, on parle de reconstruction lorsqu'une nouvelle symétrie

de translation apparaît à la surface. Il s'agit, dans ce cas-ci, d'un réarrangement local des atomes par rapport à leur position d'équilibre dans le volume, qui fait apparaître une superstructure à la surface (voir figure 1. 3 ci-dessous). La plus connue est certainement la reconstruction dite (7 x 7) de la surface (111) du silicium [4].

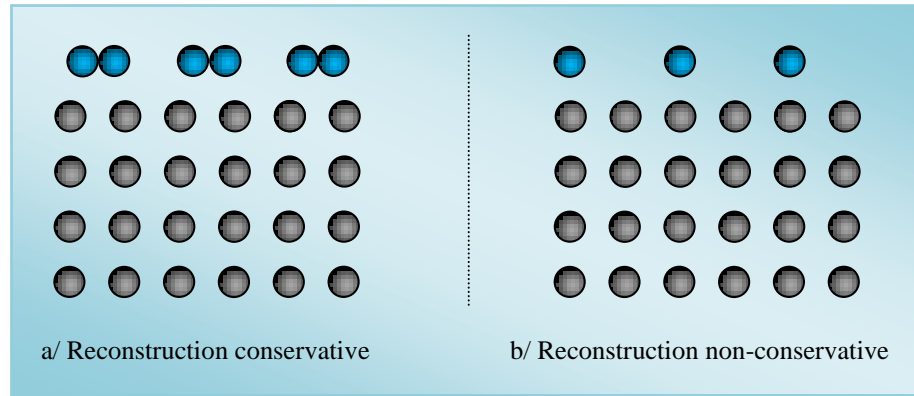


Fig. 1. 3 : Illustration schématique des types de reconstruction possibles. En (a) la reconstruction conservatrice, i.e. le cas où la densité du nombre d'atomes en surface est conservé, en (b) la reconstruction non-conservatrice, i.e. cas où la densité du nombre d'atomes en surface n'est pas conservé.

1. 3. 4 Notion de surfaces alliages

Une surface alliage est une classe de structure qui peut se former lors du dépôt d'un métal B sur une surface métallique A, via la substitution atomiques des atomes de l'adsorbat dans les couches atomiques externes du substrat. Des études expérimentales et théoriques, montrent que la formation d'une surface alliage est possible dans de nombreux couples métal sur métal [5, 6].

Selon la miscibilité des métaux en volume, les surfaces alliages peuvent être classées en deux classes. La première, représente les surfaces alliages formées par la combinaison de deux métaux immiscibles en volume ; dans ce cas, la pénétration du dépôt métallique ne peut dépasser la première couche atomique. Quand à la seconde classe, elle englobe des surfaces alliages formées entre des métaux ayant une forte solubilité, formant parfois une solution solide ou un alliage stœchiométrique ordonné sur plusieurs couches atomiques [7- 9].

Un autre type de classement est aussi possible et utile pour les surfaces alliages, à savoir celui des surfaces alliages ordonnés et désordonnés selon la nature des métaux et les conditions de

préparation (concentrations d'atome adsorbat, température, etc.) comme cela est schématisé sur la figure 1. 4 ci-dessous.

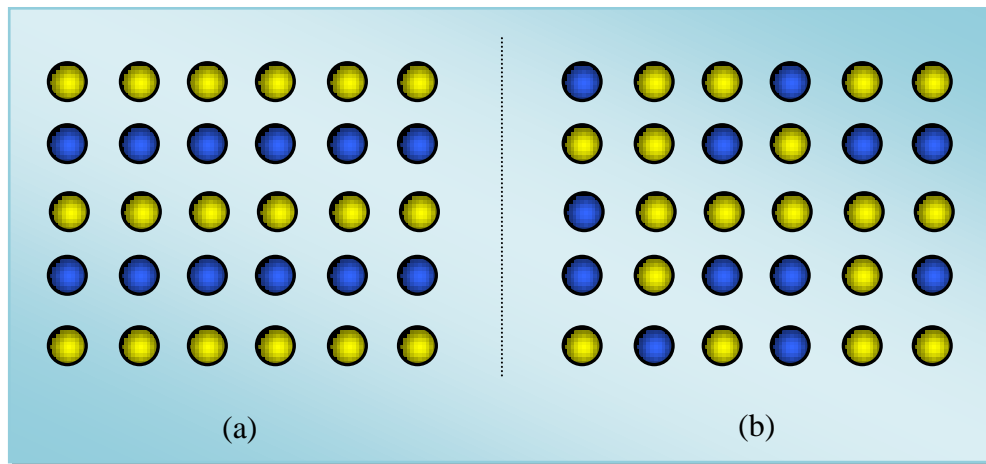


Fig. 1. 4 : En (a) schéma d'une structure de surface alliage totalement ordonnée et en (b) schéma d'une structure de surface alliage totalement désordonnée.

Noter que ces surfaces peuvent se former lors de l'évaporation d'un métal sur une surface d'un deuxième métal substrat.

1. 3. 5 Energie de surface

L'énergie de surface γ est définie en général à partir du travail nécessaire pour créer deux surfaces. Elle correspond à l'énergie libre, F , fournie lors du clivage du matériau (voir la figure 1. 5 ci-dessous).

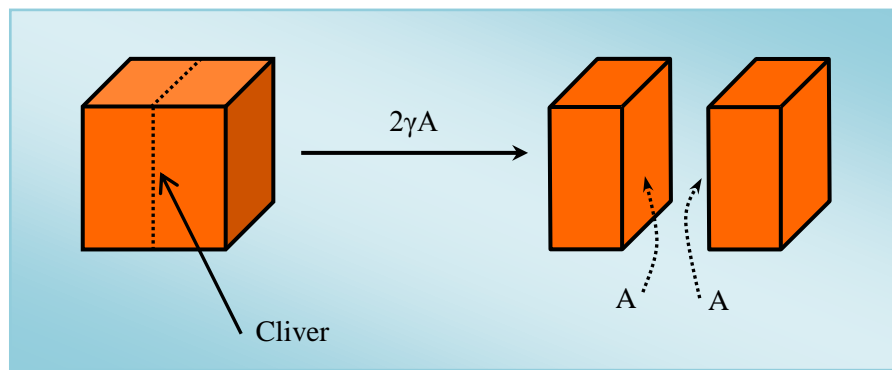


Fig. 1. 5 : Schéma permettant de comprendre l'origine de l'énergie de surface γ . La quantité $(2A)$ étant l'aire des surfaces créées. L'expression au dessus de la flèche correspond au travail nécessaire pour cliver le matériau.

Si on désigne par W le travail nécessaire pour cliver le matériau en deux (on l'appelle aussi parfois travail de cohésion), et par $(2A)$ l'aire des surfaces créées après clivage, alors celui-ci est donné par la relation suivante :

$$W = 2\gamma A$$

D'où l'expression de l'énergie de surface qui sera donnée sous la forme :

$$\gamma = W/2A$$

1.4 Notations utilisées pour les structures de surface

La structure d'une couche de surface n'est pas nécessairement identique à celle des plans sous-jacents du volume même pour les surfaces propres (c.-à-d., adsorbant libre). Le terme superstructure est employée conventionnellement pour décrire la structure spécifique de la couche atomique supérieure (ou de quelques couches). La notation utilisée pour décrire une superstructure, lié son réseau 2D, à celui du plan sous-jacent du substrat. Deux principales méthodes sont utilisées pour indiquer la structure d'une surface, à savoir la notation de *Wood's* et la notation matricielle.

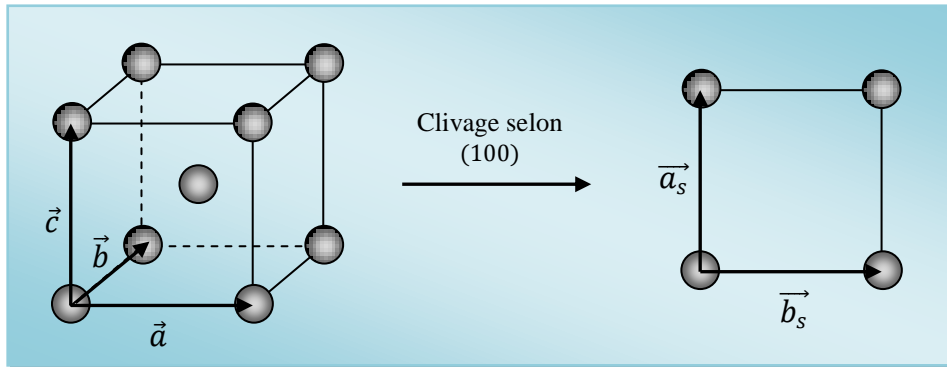


Fig. 1. 6 : Clivage d'un cristal cubique centré selon (001) conduisant à un réseau de surface carré.

1.4.1 Notation matricielle

On représente la structure atomique bidimensionnelle, d'une surface parfaite, par deux vecteurs de base traduisant la périodicité atomique par translation, ainsi que le motif atomique répété. La structure de surface sera donc repérée par cette base et ce motif. Étant donné que

sous cette surface se trouve le cristal qui a une structure connue, la structure de surface est repérée par rapport au réseau de surface obtenu en créant la surface à partir du volume, sans réarrangement. La surface non reconstruite a pour base (\vec{a}, \vec{b}) , et la surface reconstruite va être caractérisée par une nouvelle base (\vec{a}_s, \vec{b}_s) . Pour mieux comprendre, prenons le cas d'une structure cubique centrée coupée selon une direction (100) (voir la figure 1. 6 ci-dessus).

La notation matricielle proposée par *Park et Madden* [10], réside dans la détermination d'une matrice qui établit une relation entre les vecteurs de translation de base (\vec{a}_s, \vec{b}_s) de la surface reconstruite considérée et ceux du plan idéal du substrat (\vec{a}, \vec{b}) . La relation suivante, fait cet état de liaison

$$\begin{aligned}\vec{a}_s &= m_{11}\vec{a} + m_{12}\vec{b} \\ \vec{b}_s &= m_{21}\vec{a} + m_{22}\vec{b}\end{aligned}$$

Cette relation peut être réécrite d'une manière équivalente au moyen de la matrice de transformation M par :

$$\begin{pmatrix} \vec{a}_s \\ \vec{b}_s \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{a} \\ \vec{b} \end{pmatrix} = M \begin{pmatrix} \vec{a} \\ \vec{b} \end{pmatrix}$$

Et la structure de surface est alors spécifiée par la matrice

$$M = \begin{pmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{pmatrix}$$

où m_{ij} sont des nombres entiers positifs ou négatifs ou nuls. Il est facile de voir que la superficie de la cellule unité de la structure de surface formée par les vecteurs de base (\vec{a}_s, \vec{b}_s) est égale au produit de la valeur du déterminant de la matrice M , $\det [M]$, et la superficie de la cellule unité du substrat formée par les vecteurs de base (\vec{a}, \vec{b}) . La valeur du $\det [M]$ permet de classer les structures de surfaces résultantes de la façon suivante :

- (i) Le déterminant de la matrice de transfert M est un nombre entier : la structure de couche de surface et celle du substrat sont simplement reliées, et la structure du système constitué par la couche extérieure et le substrat est appelé système simple.
- (ii) Si la valeur du déterminant de la matrice de transfert M est un nombre rationnel, et les réseaux (\vec{a}_s, \vec{b}_s) et (\vec{a}, \vec{b}) sont reliés rationnellement ; la structure du système

constitué par la couche extérieure et le substrat est appelé « structure de cohabitation de sites » et le réseau extérieur est dit « commensurable ».

- (iii) Si la valeur du déterminant de la matrice de transfert M est un nombre irrationnel, et les réseaux (\vec{a}_s, \vec{b}_s) et (\vec{a}, \vec{b}) sont reliés irrationnellement ; la structure sur le réseau extérieur est dite « incommensurable ».

Une fois que la matrice M est définie, le système entier i.e. substrat-couche de surface, pourra être dénoté par la formule suivante :

$$S(hkl) - M - A$$

où $S(hkl)$ signifie l'orientation cristallographique du substrat S , et M dénote la matrice de transformation et A étant l'élément chimique adsorbé en surface.

1. 4. 2 Notation de *Wood's*

La notation la plus simple et la plus fréquemment utilisée pour décrire une structure de surface a été proposée par *Wood's* en 1964 [11, 12]. Dans la plupart du temps (pour les surfaces de haute symétrie), les vecteurs de base correspondants à la reconstruction de surface sont colinéaires aux vecteurs (\vec{a}, \vec{b}) . Par ailleurs, on indique l'angle de rotation qui fait aligner la maille unitaire de la surface reconstruite avec les vecteurs de translation de base du plan idéal du substrat. De ce fait, si dans une surface substrat $S(hkl)$ la surface reconstruite est formée par les vecteurs de translation de base :

$$\begin{aligned}\vec{a}_s &= m\vec{a} \\ \vec{b}_s &= n\vec{b}\end{aligned}$$

et avec un angle de rotation de φ° , alors la structure de surface reconstruite est notée comme suit :

$$S(hkl) - (m \times n)R \varphi^\circ - A$$

Si $\varphi = 0$, le facteur $R \varphi^\circ$ apparaissant dans le deuxième terme peut être omis. Une lettre p précède la parenthèse quand la cellule unitaire du nouveau réseau de surface est primitive ou une lettre c , quand la cellule unitaire est centrée. Dans le cas le plus simple, quand la structure de surface est identique à celle des couches fondamentales, la structure de la surface est dénotée comme (1x1).

1. 4. 3 Quelques exemples

En conclusion pour cette section, considérons quelques exemples simples illustrant bien l'utilisation des notations définies ci-dessus. Les figures 1. 7, et 1. 8 ci-après, montrent plusieurs structures de surfaces en réseau hexagonaux et carrés respectivement. Le réseau bidimensionnel de ces structures de surfaces, montrent des cercles gris schématisant les atomes substrat et des cercles bleus schématisant les atomes adsorbat.

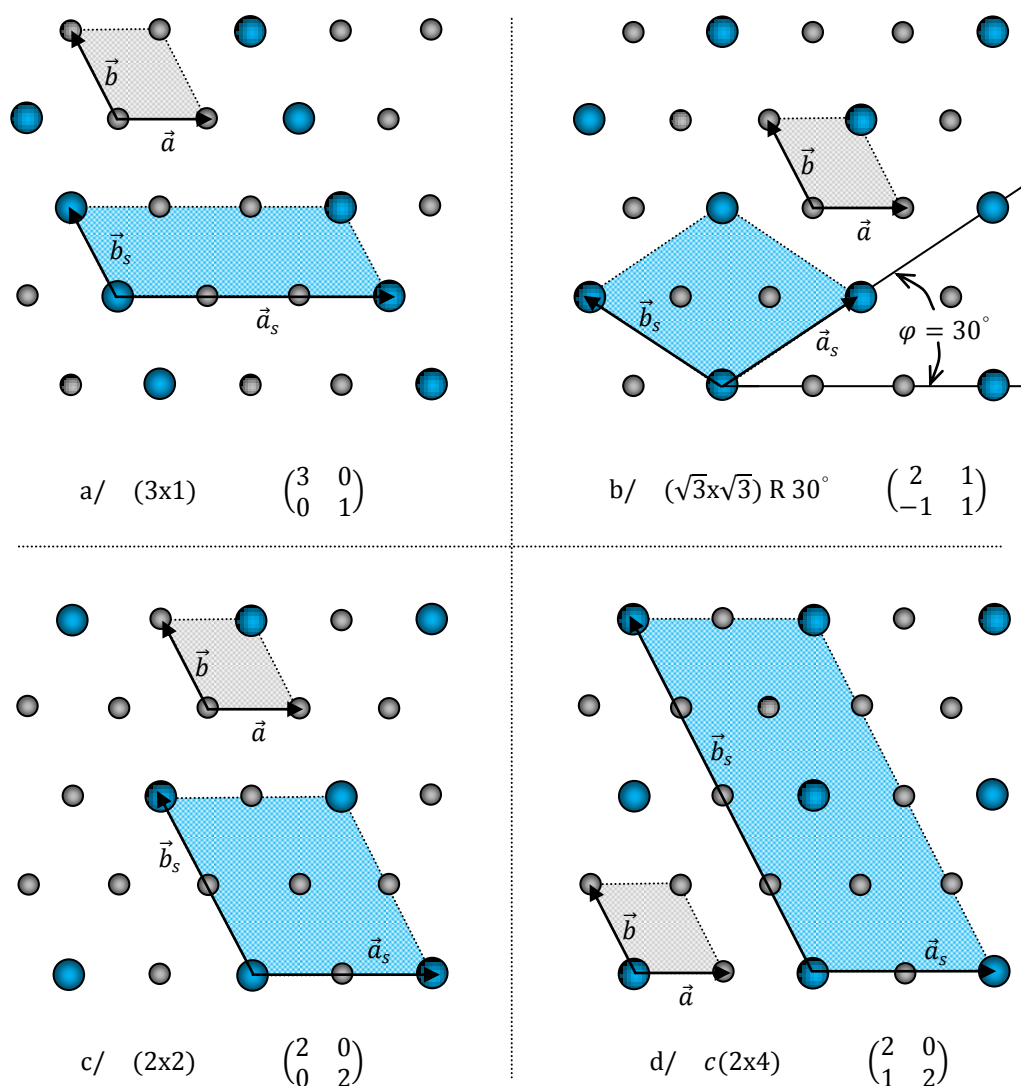


Fig. 1. 7 : Notation de *Wood's* et notation matricielle, pour un certain nombre de structures de surface en réseau hexagonal bidimensionnel.

Si la cellule unitaire de la structure de surface est trois fois plus grande que la cellule unitaire du substrat le long d'un axe cristallographique principal, et a la même longueur le long de l'autre axe, comme indiqué sur la figure 1. 7 (a), la structure de surface est indiquée par la notation

$$(3 \times 1) \quad \text{ou} \quad \begin{pmatrix} 3 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Un cas qualitativement semblable avec la structure de surface carrée (2×1) ou $\begin{pmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$ est montré sur la figure 1. 8 (b).

La figure 1. 7 (b), représente la structure de surface $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R 30^\circ$, dans laquelle, les vecteurs de base sont $\sqrt{3}$ fois plus grands que ceux du substrat, et la cellule unitaire de la structure de surface est tournée par un angle 30° par rapport à la cellule unitaire du substrat. Cette structure de surface peut être désignée dans la notation matricielle comme $\begin{pmatrix} 2 & 1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix}$.

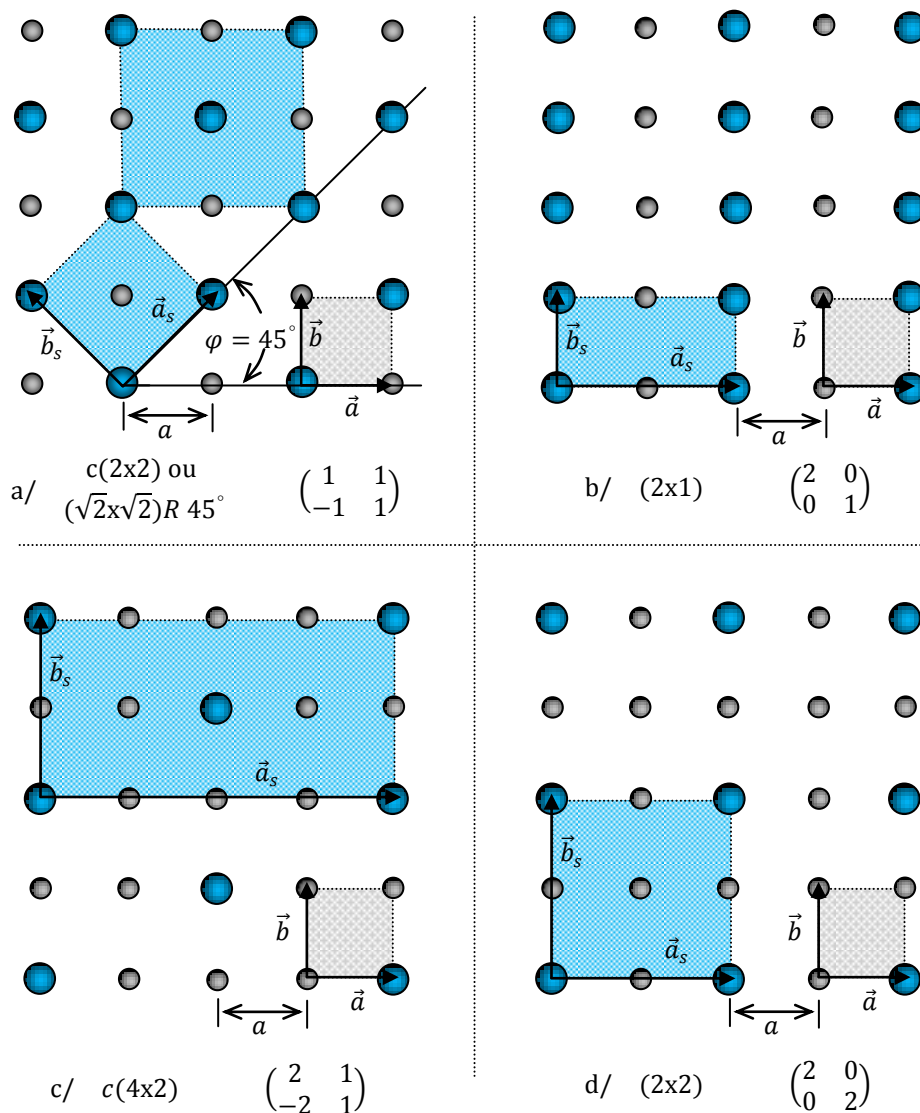


Fig. 1. 8 : Notation de *Wood's* et notation matricielle, pour un certain nombre de structures de surface, en réseau carré bidimensionnel.

Par ailleurs, la structure de surface, représentée sur la figure 1. 8-a, peut être désignée dans une des trois manières possibles. D'abord, elle peut être dénotée comme $c(2 \times 2)$, puisqu'elle

peut être vu comme un réseau de surface (2×2) avec un point de réseau supplémentaire dans son centre. Si on considère la cellule unitaire primitive, la structure de surface peut être désignée aussi par :

$$(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R 45^\circ \quad \text{ou} \quad \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix}$$

1.4 Quelques techniques expérimentales pour l'analyse des surfaces

Les méthodes d'analyse de surfaces, actuellement disponibles, permettent de sonder la surface des matériaux à différentes échelles. La morphologie de la surface peut être caractérisée : dimension et orientation des grains, présence de piqûres ou de rayures et mesure de l'épaisseur de différentes couches superficielles. En ce qui concerne la composition de la surface, une information peut être obtenue au niveau de la détection d'un élément à un endroit déterminé de la surface, mais des cartes de concentration en fonction de la profondeur peuvent également être obtenues. D'autre part, la nature des liaisons chimiques des éléments présents peut également être déterminée. Par ailleurs, sur le plan cristallographique, la structure de la surface peut être caractérisée en termes de caractère amorphe/cristallin, orientation cristallographique et de texture.

La résolution de l'information obtenue dépend, évidemment, de la méthode d'analyse utilisée. La résolution latérale peut varier de quelques cm à quelques nm , la résolution en profondeur peut être comprise entre le μm et le $sub-nm$, avec en contre partie la sensibilité et la reproductibilité de la mesure. Par ailleurs, le choix de la méthode d'analyse ne sera pas uniquement déterminé par le type d'information et la résolution mais également par le type de matériau à analyser. Est-il stable dans le vide ? Est-il un conducteur électrique ? Qu'elle est sa rugosité ? L'analyse peut-elle être destructive ? Des standards sont-ils disponibles pour l'analyse quantitative ? Etc.

Le but de cette section est de rappeler brièvement les techniques expérimentales utilisées dans la science des surfaces. Nous ne rentrerons pas dans les détails car ces techniques ont été maintes fois expliquées dans de nombreux ouvrages.

1. 4.1 Diffraction d'électrons de basse et de haute énergie (LEED et RHEED)

La diffraction d'électrons est une technique qui permet l'étude de la structure et de la symétrie des surfaces [13, 14]. Elle repose sur la nature ondulatoire des électrons et sur la forte interaction de ceux-ci avec la matière. L'analyse de surface peut être obtenue en utilisant des électrons de faible énergie cinétique ($50 \text{ eV} < E < 300 \text{ eV}$), qui ont un libre parcours moyen ou distance moyenne parcourue entre deux diffusions inélastiques inférieure à 1 nanomètre, il s'agit de la technique LEED (Low Energy Electron Diffraction). Mais on peut également utiliser des électrons très énergétiques ($E > 1 \text{ keV}$), c'est le cas de la méthode RHEED (Reflection High Energy Electron Diffraction). Compte tenu de la valeur plus élevée du libre parcours moyen, il est alors nécessaire de travailler en incidence rasante pour avoir uniquement accès à la structure des premiers plans atomiques de surface. Notons que la diffraction RHEED est devenue un outil indispensable pour suivre l'évolution de la croissance de films minces en temps réel [15-17].

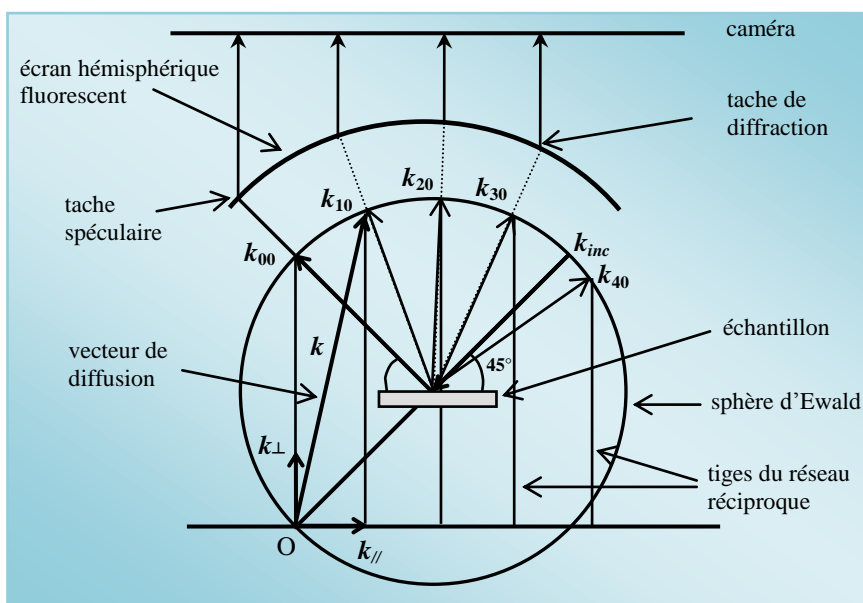


Fig. 1. 9 : Principe de la diffraction des électrons lents. Un faisceau d'électrons dont l'énergie peut augmenter jusqu'à une centaine d'électronvolts arrive sous une incidence de 45° sur l'échantillon. Les électrons diffractés sont, ensuite, accélérés pour pouvoir exciter un écran fluorescent. L'image est ensuite enregistrée à l'aide d'une caméra CCD.

Sur la figure 1. 9 ci-dessus est schématisé le principe de la diffraction des électrons lents (LEED). Le principe de la méthode est basée sur la diffraction par un ensemble d'objets périodiques, de l'onde de *de Broglie* associée à l'électron. Pour des électrons d'une énergie

d'une centaine d'eV, la longueur d'onde caractéristique est de l'ordre de 1 Å. On peut donc s'attendre à ce qu'ils soient diffractés par les atomes du réseau. Comme de plus, ils pénètrent peu dans l'échantillon, ils ne sondent que la surface de celui-ci et renseignent sur l'ordonnement des atomes de surface. On observe ainsi, sur un écran fluorescent une image du réseau réciproque de la surface. Dans l'espace réciproque, la condition de diffraction est graphiquement représentée par la construction de la sphère d'Ewald. La diffraction a lieu quand la sphère, de rayon $k = 2\pi/\lambda$, intercepte un nœud du réseau réciproque du cristal. Le cliché de diffraction obtenu permet alors de visualiser le réseau réciproque de la surface de l'échantillon étudié.

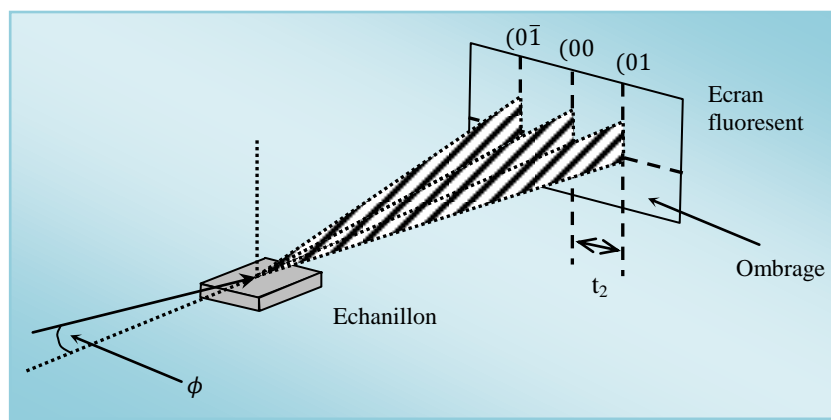


Fig.1. 10 : Schéma de la diffraction RHEED. L'échantillon et l'écran sont séparés d'une distance, L . Une partie de l'écran reste toujours obscure, due à un effet d'ombrage entre le faisceau incident et l'échantillon.

Par ailleurs, sur la figure 1. 10 ci-dessus est schématisée la diffraction RHEED. Sur ce schéma, un faisceau d'électrons est orienté sur une surface avec une incidence quasiment rasante de 1° à 4° . L'énergie du faisceau primaire est de l'ordre de 30 keV . Les électrons diffractés par les atomes de surface vont exciter un écran fluorescent, et le cliché peut ensuite être numérisé à l'aide d'une caméra CCD.

La détermination du cliché de diffraction permet ensuite de déterminer :

- la structure cristalline de la surface;
- les paramètres de maille;
- les réorganisations de surface;
- et par suivi temporelle de l'intensité diffracté, la vitesse, l'épaisseur et la composition du film déposé.

1. 4. 2 La spectroscopie d'électrons Auger (SEA)

Si la mise en évidence de l'effet *Auger* a été en 1925 (par le physicien Français *Pierre Auger*) [18], ce n'est qu'après les travaux de *Harris*, *Scheibner* et *Tharp* puis de *Weber* et *Péria* en 1966 que la spectroscopie des électrons *Auger* (dont l'abréviation commune est AES ; Auger electron spectroscopy) proprement dite s'est développée. Cette technique, qui est devenue l'une des plus utilisées pour l'étude des surfaces, permet de caractériser les atomes situés à la surface d'un corps cristallin ou amorphe et de préciser la nature de leurs liaisons. Dans le cas d'échantillons monocristallins, elle est très souvent associée à la diffraction des électrons lents, ce qui permet d'avoir en plus des renseignements sur la structure de la surface, c'est, avec l'ESCA, une des méthodes les plus utilisées dans les laboratoires de recherche fondamentale et appliquée. Elle fournit une analyse chimique des éléments présents à la surface d'un matériau sur une épaisseur allant de 1 à 2.5 nm. Son succès repose sur sa facilité de mise en œuvre et sur l'adéquation existant entre ses possibilités et les renseignements couramment demandés pour une analyse de surface.

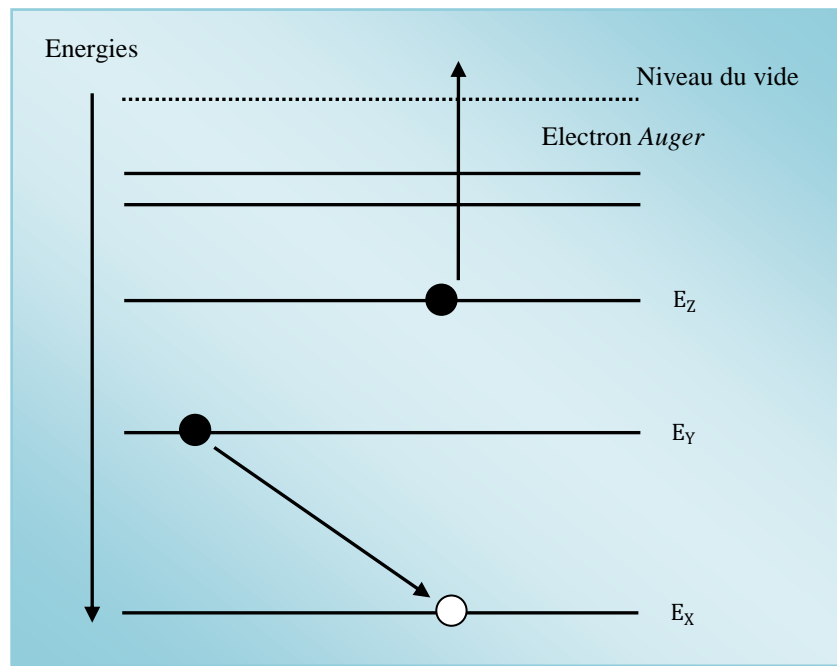


Fig. 1. 11 : Représentation schématique de l'effet *Auger*. Dans ce schéma l'énergie cinétique de l'électron *Auger* est donnée par la relation suivante : $E_C = E_X - E_Y - E_Z - E_S$ où E_S est l'énergie que doit fournir l'électron pour échapper à l'attraction du noyau. Avec $E_X > E_Y > E_Z$.

Le principe de la méthode repose sur une excitation électronique entraînant l'éjection d'un électron de cœur et la formation d'un ion positif ici nommé : trou. Le processus *Auger* fait

intervenir trois niveaux électroniques : un électron d'une orbitale externe occupée vient combler le trou de cœur initialement créé et le gain d'énergie provoque l'émission d'un électron provenant d'une troisième orbitale occupée : c'est l'électron *Auger*, comme indiqué sur la figure 1. 11 ci-dessus. L'énergie cinétique des électrons *Auger* est comprise entre 20 eV et 2000 eV. Chaque élément du tableau périodique possède une série de transitions *Auger* qui lui est propre, et peut ainsi être identifié [19].

1. 4. 3 Microscopie à effet tunnel (STM)

La microscopie par effet tunnel, introduite par *G. Binnig* et *H. Rohrer* en 1982 (prix Nobel en 1986), est devenue l'une des plus puissantes techniques d'analyse des surfaces à l'échelle atomique [20, 21].

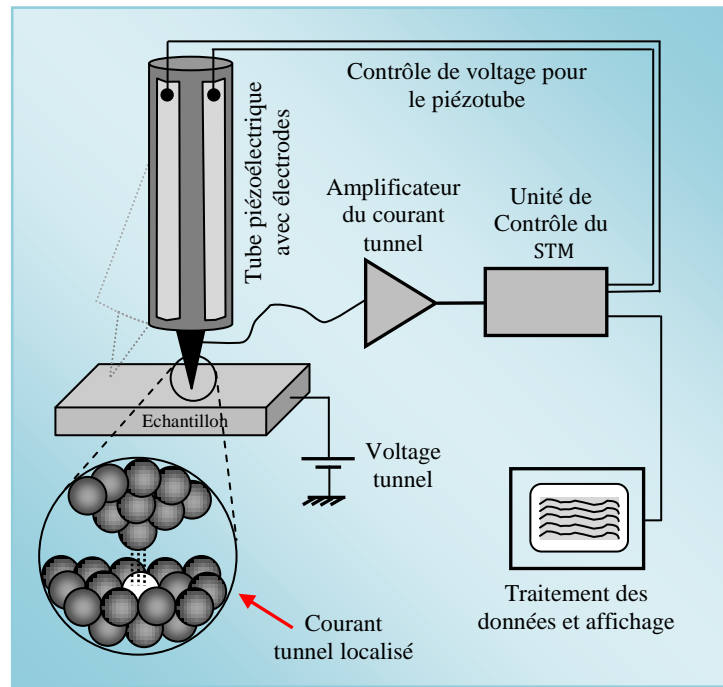


Fig. 1. 12 : Schémas indiquant le principe de fonctionnement de la microscopie par effet tunnel.

Le principe du STM est très simple : il est basé sur le phénomène quantique de l'effet tunnel. On approche une fine pointe métallique à quelques distances atomiques ($5 - 10 \text{ \AA}$) de la surface à étudier, afin de permettre un léger recouvrement des fonctions d'onde des états électroniques de la pointe-sonde et de la surface. Les électrons attirés par une différence de tension transitent par effet tunnel entre la pointe et la surface analysée (voir la figure 1. 12 ci-dessus). Selon le signe de la tension qu'on applique, les électrons passent de la pointe à la

surface ou inversement. Cette technique est utilisée pour imager des surfaces conductrices ou semi-conductrices.

Il existe essentiellement deux modes de fonctionnement d'un STM. Le premier est le mode à *courant constant* : la position de la pointe est ajustée en permanence de manière à ce que l'intensité du courant tunnel soit constante. On obtient une image topographique de la surface en portant les variations verticales en z de la pointe en fonction de ses positions latérales x et y . Le second mode est dit à *hauteur constante* : la pointe balaye la surface de manière à ce que z reste constant. Une image de la surface étudiée est obtenue en portant cette fois-ci les variations du courant tunnel I en fonction des positions latérales de la pointe. Ce mode est rarement utilisé car il nécessite des surfaces larges et surtout très planes. On peut aussi faire de la spectroscopie à effet tunnel (STS). Dans ce cas, on se met à une position fixe en (x, y, z) et on enregistre le courant tunnel I en fonction de la tension appliquée V . Le courant tunnel est fonction de la densité électronique locale qui dépend aussi de la géométrie réelle de la surface. Le maximum de la densité électronique ne coïncide pas toujours avec les positions atomiques. Ces deux contributions peuvent dans certains cas être séparées en appliquant des tensions de signe inverse.

1. 4. 4 La microscopie à force atomique (AFM)

Cette méthode a été inventée en 1986 par *Binnig, Quate et Albrecht* [22], le microscope à force atomique appartient à la famille des microscopes à champ proche. Ce type de microscope permet une observation à l'échelle atomique de la surface. La microscopie à force atomique que nous appellerons AFM, permet de mesurer les forces d'interaction d'origine atomique entre la pointe et l'échantillon. Cette pointe ayant la forme pyramidale est généralement en nitrure de silicium. Ces forces atomiques sont soit des forces de répulsions (*Pauli, frictions*) soit des forces d'attractions (*Van der Waals*) qui sont bien reproduites par le potentiel de *Lennard-Jones*. Deux modes de travail existent en AFM : un mode contact dans lequel seules les forces répulsives sont mesurées et un mode non contact où seules les forces attractives sont prises en compte. Dans le mode contact, la pointe est toujours soumise à la même force répulsive (la distance échantillon-pointe est constante). La mesure utilise un scanner piézoélectrique qui déplace l'échantillon sous la pointe en contact avec sa surface ; la pointe soumise toujours à la même force répulsive (distance échantillon-pointe constante) va être animée de mouvements verticaux occasionnés par le relief de la surface. La pointe est

solidaire d'un levier dont le déplacement est mesuré par une méthode de réflexion utilisant un laser couplé à une photodiode. On peut déterminer ainsi précisément la topographie de la surface.

1. 4. 5 Microscopie électronique en transmission (MET)

La microscopie électronique en transmission (MET ou TEM en anglais pour Transmission Electron Microscopy) est une technique de microscopie basée sur le principe de diffraction des électrons et pouvant atteindre un grossissement de ($\times 5000000$). Le principe du microscope électronique en transmission a été mis au point dans les années 1930 par *Max Knoll* et *Ernst Ruska*, ce dernier a d'ailleurs reçu le prix Nobel de physique en 1986 pour cette invention [23, 24].

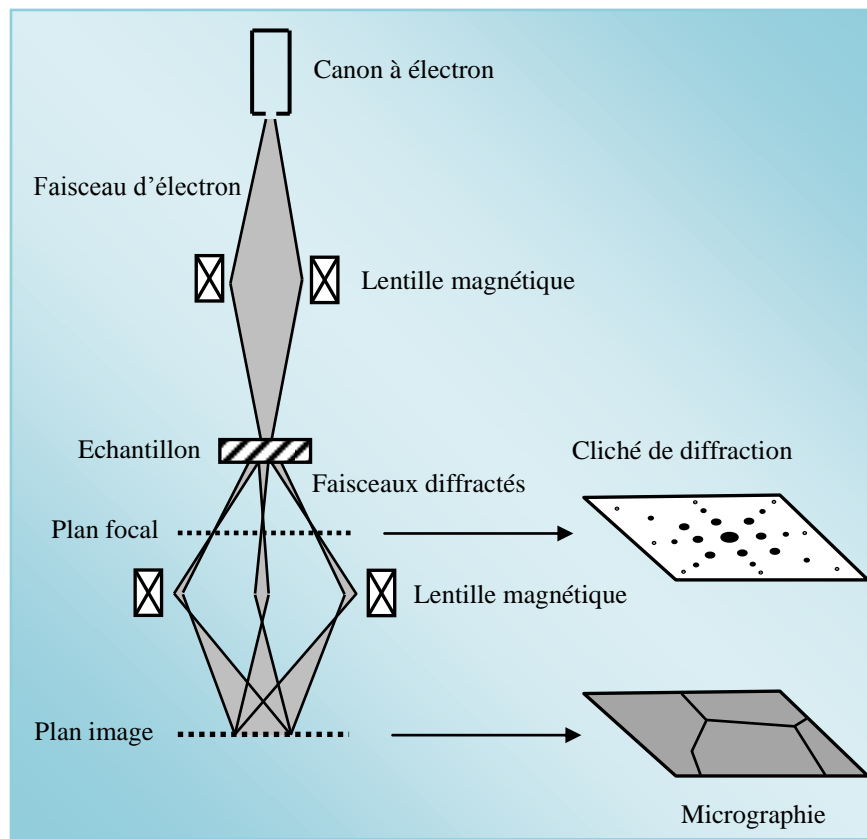


Fig. 1. 13 : Schémas indiquant le principe de fonctionnement du microscope électronique en transmission.

La MET est proche dans son principe de la microscopie optique. Cependant la longueur d'onde associée au faisceau d'électrons étant beaucoup plus faible que celle d'un faisceau de lumière, la résolution en microscopie électronique s'en trouve nettement améliorée. Il existe néanmoins des contraintes liées à l'utilisation des électrons : la présence d'un vide poussé

dans la colonne du microscope est indispensable, ainsi que l'utilisation d'échantillons ultra-minces (épaisseur de l'ordre de 100 nm) afin d'être le plus possible transparent aux électrons. L'intérêt premier de la microscopie électronique en transmission est l'obtention d'informations structurales et morphologiques [25].

Le principe de la méthode comme indiqué sur la figure 1. 13 ci-dessus, consiste à placer un échantillon suffisamment mince sous un faisceau d'électrons utilisé en faisceau cohérent, et de visualiser soit l'hologramme obtenu qu'est la figure de diffraction dans le plan focal de l'objectif, soit d'utiliser une lentille pour obtenir la figure de transformée de Fourier de la figure de diffraction observable par l'impact des électrons sur un écran fluorescent ou de l'enregistrer sur une plaque photo.

1. 4. 6 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (en anglais Scanning Electron Microscopy : SEM) a été imaginée pour la première fois en Allemagne, dans les années 1930, par *Knoll* et *von Ardenne* [24, 26, 27], et développé par *Zworykin*, *Hillier* et *Snyder* dans les laboratoires RCA aux Etats-Unis [28, 29]. Mais, elle n'a connu son véritable essor qu'entre 1948 et 1965, grâce aux progrès techniques de la télévision et des détecteurs d'électrons et grâce aux recherches d'*Oatley* et de ses condisciples à Cambridge [30- 32].

Cette nouvelle technologie permet d'obtenir des images des surfaces de la plupart des matériaux solides. Le grossissement peut aller de celui de la loupe (x10) à celui de microscopes électroniques à transmission fonctionnant à basse énergie (soit 100 keV). Outre que sa bonne ampleur de grossissement, la microscopie électronique à balayage a la particularité d'offrir une très grande profondeur de champ (plusieurs centaines de micromètres). En revanche, la mesure absolue des dimensions dans le sens de la hauteur n'est pas possible.

Le principe du balayage consiste à explorer la surface de l'échantillon par lignes successives et à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique, dont le balayage est exactement synchronisé avec celui du faisceau incident. Les microscopes à balayage utilisent un faisceau très fin, qui balaie point par point la surface de l'échantillon. Sous l'impact du faisceau d'électrons accélérés, des électrons rétrodiffusés et des électrons secondaires émis par l'échantillon (voir la figure 1. 14 ci-dessous) sont recueillis sélectivement par des détecteurs

qui transmettent un signal à un écran cathodique dont le balayage est synchronisé avec le balayage de l'objet.

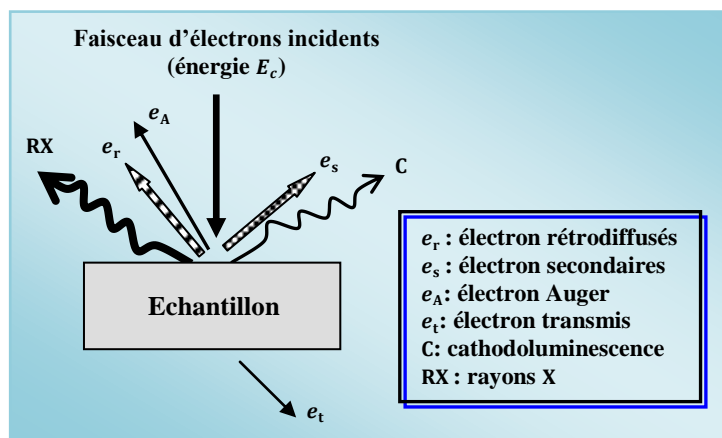


Fig. 1. 14 : Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon.

1. 4. 7 La spectrométrie photoélectronique X (SPX)

La spectrométrie photoélectronique X, ou spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (en anglais, X-Ray photoelectron spectrometry : XPS) est une méthode physique d'analyse chimique mise au point à l'université d'Uppsala de Suède en 1958 [33], sous la direction de *Kai Siebbahn*, ce qui lui a valu le Prix Nobel en 1981. Noté que la méthode était anciennement nommée ESCA (electron spectroscopy for chemical analysis : spectroscopie d'électron pour l'analyse chimique).

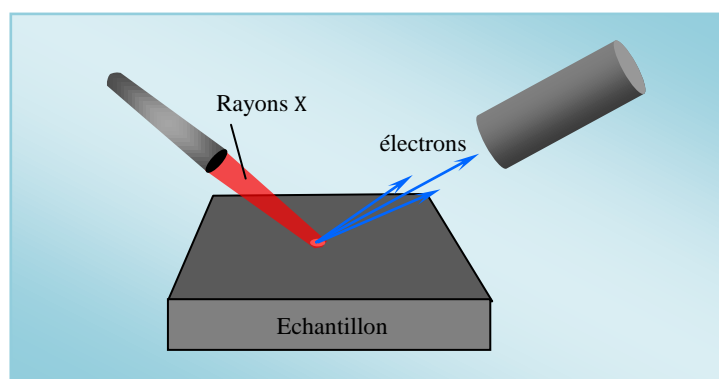


Fig. 1. 15 : Principe de la spectrométrie photoélectronique par rayons X.

Le principe de la méthode (voir la figure 1. 15 ci dessous) consiste à irradier l'échantillon à analyser par des Rayon X monochromatiques, qui provoquent l'ionisation de ses atomes par

effet photoélectrique. L'énergie cinétique E_c de ces photoélectrons est mesurée, ce qui donne le spectre de l'intensité des électrons en fonction de l'énergie mesurée. Chaque photon X incident a la même énergie $h\nu$, puisque le faisceau est monochromatique (h étant la constante de Planck et ν la fréquence de l'onde lumineuse incidente). Lors de l'interaction avec l'atome, une partie de cette énergie sert à rompre la liaison, c'est l'énergie de liaison, E_L ; le reste est transféré à l'électron sous la forme d'énergie cinétique.

Le spectre en énergie cinétique présente donc des pics, et l'on peut déterminer l'énergie de liaison correspondant à chaque pic par la relation d'*Einstein* :

$$E_L = h\nu - E_C$$

avec :

E_L = Énergie de liaison [J]

E_C = Énergie cinétique électronique [J]

h = Constante de Planck [J.s] ($\sim 6,626\ 0\ 755 \times 10^{-34}$)

ν = Fréquence de radiation [s^{-1}]

L'énergie du photon X incident est de l'ordre de grandeur de l'énergie d'ionisation des électrons de cœur : leur émission donne les pics XPS essentiellement caractéristiques, donc, de la nature de l'atome ; alors que l'information chimique (surtout le degré d'oxydation) est tirée des petits déplacements du pic XPS correspondant à la variation d'énergie entre couches de valence, cette dernière (correspondant aux domaines de l'ultra-violet/ spectre visible/ proche infrarouge en général) est faible devant celle des rayons X. On a finalement accès à la composition chimique de la surface du matériau analysé sur une profondeur de 10 nanomètres environ, par comparaison avec des spectres connus. Des analyses semi-quantitatives peuvent être également extraites des spectres XPS normalisés en se basant sur l'intégrale des pics.

La connaissance de la composition superficielle du solide catalytique est une étape importante de sa caractérisation, pour la compréhension des propriétés de surface. Les informations accessibles par la technique de spectroscopie de photoélectrons portent notamment sur les phénomènes d'enrichissement superficiel dans les premières couches atomiques et la dispersion de la phase active dans le cas de catalyseurs supportés. Des modifications dans la distribution des éléments en surface, comme par exemple les phénomènes de frittage, peuvent être détectées. L'intérêt de la technique est aussi, en plus de l'information quantitative sur la répartition des éléments en surface, de donner des renseignements sur les états électroniques, par exemple dans les alliages ou sur les interactions métal-support. L'analyse d'un catalyseur

avant et après test catalytique renseigne aussi sur la transformation de la surface durant la réaction. La détermination de l'état chimique des éléments dans des oxydes mixtes ou la détermination du taux de sulfuration de métaux, et la mise en évidence de phases sulfures dans des catalyseurs d'hydrodésulfuration, font aussi partie des études courantes aux laboratoires de recherches.

1. 4. 8 Spectrométrie photoélectronique UV

La Spectrométrie photoélectronique UV (en anglais UV photoelectron spectroscopy : UPS) implique la mesure des spectres de photoélectrons induits par des photons ultraviolets (UV). Elle est utilisée pour étudier les niveaux d'énergie de la couche de valence et les liaisons chimiques, surtout le caractère liant des orbitales moléculaires. Cette méthode a été développée originellement pour des molécules en phase gazeuse en 1962 par *David W. Turner* [34], physico-chimiste au Imperial collège (Londres) puis à l'université d'Oxford, dans une série de publications entre 1962 et 1967. Comme source de photons, il emploie une lampe à décharge d'Hélium, qui émet à une longueur d'onde de 58,4 nm (ce qui correspond à une énergie de 21,2 eV), dans l'ultraviolet à vide. Avec cette source le groupe de *Turner* atteint une résolution en énergie de 0,02 eV. La méthode UV est limitée aux niveaux d'énergie de la couche de valence, mais elle les mesure avec une meilleure précision que la méthode employant des rayons X. Après 1967, des spectromètres UPS commerciaux sont disponibles.

Cette méthode mesure les énergies expérimentales des orbitales moléculaires, qui peuvent être comparées avec les valeurs théoriques provenant de la chimie quantique, aussi grandement développée dans les années 1960. Le spectre photoélectronique d'une molécule contient une série de pics, chaque niveau d'énergie correspondant à une orbitale moléculaire dans la région de valence. Aussi, la haute résolution permet l'observation de la structure fine due aux vibrations moléculaires de l'ion moléculaire, ce qui facilite l'attribution des pics aux orbitales moléculaires liantes, non liantes ou anti-liantes. Par suite, la méthode est appliquée à l'étude des surfaces solides, pour lesquelles on emploie généralement le terme de "spectroscopie de photoémission". Elle est particulièrement sensible à la région superficielle, jusqu'à la profondeur maximale d'où les électrons peuvent être émis qui est de l'ordre de 0,1 à 1 nm. Elle est alors employée à l'étude des espèces adsorption et de leurs liaisons à la surface, ainsi que de leur orientation sur la surface.

Noter que, la spectrométrie photoélectronique UV a vécu une récente renaissance due à la disponibilité croissante des synchrotrons comme sources de lumière, qui peuvent fournir des photons monochromatiques dans une gamme large d'énergie. En utilisant un synchrotron, le changement relatif de la section transversale de photoémission pour différents états électronique peut être employé pour déterminer la densité d'états partielle (DOS).

Par ailleurs, d'autres méthodes et techniques expérimentales destinées pour l'analyse des surfaces existent, qu'on ne peut pas détaillées ici pour ne pas alourdir ce chapitre. Le tableau 1. 1 ci-dessous regroupent ces différentes techniques ainsi que celles que nous avons déjà citées, classées suivant la nature des renseignements recherchés, selon qu'on veut privilégier l'étude de la morphologie, de la physico-chimie, de la chimie analytique ou de la structure, qu'elle soit cristallographique ou électronique.

Renseignement	Méthode	Vide requis
Analytique	AES AP XRF NAA RBS SERS IAMMA SDL SIMS XPS – ESCA	Ultravide Ultravide + gaz Vide conventionnel Non Vide conventionnel Atmosphère + liquide Vide conventionnel Non Ultravide + gaz Ultravide
Morphologique	MEB AFM STM	Vide conventionnel Non Ultravide/Atmosphère
Structural longue distance courte distance	XRD LEED RHEED FIM STM EXAFS	Non Ultravide Ultravide Ultravide + gaz rare Ultravide Ultravide
Structure électronique	UPS EELS	Ultravide Ultravide

Tab. 1. 1 : Méthodes d'analyse des surfaces, classées en fonction des renseignements recherchés.

Références

- [1] S. Andrieu et P. Müller, *Les surfaces solides : concepts et méthodes*, EDP Sciences, CNRS Editions, Paris (2005).
- [2] H. Ibach, *Physics of Surfaces and Interfaces*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, (2006).
- [3] K. Müller, *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie.* **90**, 184 (1986).
- [4] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber and W. Weibel, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 120 (1983).
- [5] C. T. Campbell, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **41**, 775 (1990).
- [6] D. P. Woodruff editor, *The Chemical Physics of Solid Surfaces Vol. 10, Surface Alloys and Alloy Surface*, Elsevier (2002).
- [7] A. de Siervo, E. A. Soares, R. Landers, T. A. Fazan, J. Morais, G.G. Kleiman, *Surf. Sci.* **504**, 215 (2002).
- [8] A. Groß, *J. Phys.: Condens. Matter.* **21**, 084205 (7pp) (2009).
- [9] D. P. Woodruff, J. Robinson, *Appl. Surf. Sci.* **219**, 1 (2003).
- [10] R. L. Park, and H. H. Madden, *Surf. Sci.* **11**, 188 (1968).
- [11] P. R. Watson, M. A. v. Hove, K. Hermann, National Institute of Standards and Technology Database 42, (2001).
- [12] E. A. Wood: *J. Appl. Phys.* **35**, 1306 (1964).
- [13] L. J. Clarke, *Surface Crystallography: An Introduction to Low Energy Electron Diffraction*, John Wiley, New York, (1985).
- [14] C. Davisson and L. M. Germer, *The Physical review.* Vol. **30**, No.6, 705 (1927).
- [15] E. Bauer, *Techniques for the direct observations of structure and imperfections*, Vol. II, Part. 2, Ed. R.F. Bunshah, Wiley-Interscience, New York, (1969).
- [16] G. A. Samorjai, *Treatise on solid state chemistry*, Vol. 6A, Ed. N.B. Hannay, Plenum, New York, (1976).
- [17] D.P. Woodruff et T.A. Delchar, *Modern techniques of surface science*, Cambridge University Press, (1988).
- [18] P. Auger, *J. Physique Rad.* **6**, 205 (1925).
- [19] A. Cornet et J.-P. Deville, *Physique et Ingénierie des Surfaces*, EDP Sciences Les Ulis, (1998).
- [20] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber et E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.* **49**, 57 (1982).
- [21] *Scanning Tunneling Microscopy II*, ed. R. Wiesendanger et H. J. Guntherodt, Springer, Series in Surf. Sci. **28** (1992).
- [22] G. Binnig, C.F. Quate, Ch. Gerber, Atomic force microscope, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 930 (1986)
- [23] Ruska E, *Z. Phys.* **83**, 492 (1933).
- [24] Knoll M, *Z. tech. Phys.* **16**, 467 (1935).

- [25] D. McMullan : Scanning Electron Microscopy 1928-1965, Scanning. Vol. **17**, 175 (1995).
- [26] von Ardenne M, Z. Phys, **109**, 553 (1938a).
- [27] von Ardenne M, Z. tech. Phys. **19**, 407 (1938b).
- [28] Zworykin VA, Hillier J, Snyder RL: A scanning electron microscope. ASTM Bull. **117**, 15 (1942a).
- [29] Zworykin VA, Hillier J, Snyder RL: A scanning electron microscope (Abstract). Proc Inst Radio Engrs. **30**, 255 (1942b).
- [30] Oatley C. W, Everhart T. E, J. Electron. **2**, 568 (1957).
- [31] Oatley C. W, Nixon W. C, Pease R. F. W, Adv. Electronics Electron Phys. **21**, 181 (1965).
- [32] Smith K. C. A, Oatley C.W, Brit. J. Appl. Phys. **6**, 391 (1955).
- [33] Carl. Nordling, Sokolowski. Evelyn; Siegbahn. Kai, Physical Review. Vol. **105**, 1676 (1957).
- [34] D. W. Turner, The Journal of Chemical Physics. vol. **37**, 3007 (1962).

Chapitre 2

Méthodes de calcul des propriétés vibrationnelles des surfaces ordonnées

2.1 Introduction

Les atomes dans un solides cristallin, sont placés de manière très ordonnées, ce sont les forces interatomiques qui leurs confèrent leur arrangement spécifique. Ces forces jouent les mêmes rôles que les ressorts dans un système « masse- ressort ». Par conséquent, si l'on déplace légèrement un atome de sa position initiale et qu'on le relâche, il se mettra à osciller autour de sa position d'équilibre, 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 au sein du solide appelées onde vibrationnelle.

Ces vibrations ont des conséquences directes sur les propriétés des solides (chaleur spécifique, fusion, conductivité thermique) et des conséquences indirectes via leurs effets sur les électrons, notamment la résistivité et l'interaction attractive qui conduit au phénomène de supraconductivité. L'origine de ces vibrations peut être l'effet d'une agitation thermique (effet de la température) ou d'une excitation électromagnétique (effet d'un rayonnement infrarouge par exemple). 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.

A ces vibrations atomiques sont associées des quasi-particules appelées « phonons ». En physique de la matière condensée, un phonon (du grec ancien $\varphi\omicron\nu\eta$ / phonê, la voix) désigne un quantum de vibration dans un solide cristallin, c'est-à-dire un « paquet élémentaire de vibration » ou « paquet élémentaire de son » : 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*. Ce paquet est considéré comme une quasi-particule, à savoir une particule fictive associée au son. Le cristal échange des phonons lorsqu'il perd ou gagne de l'énergie. Les phonons peuvent être considérés comme une imperfection puisqu'ils perturbent la périodicité du réseau cristallin [1].

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.

Dans ce chapitre, nous allons décrire brièvement quelques notions de bases de la dynamique vibrationnelle dans les solides cristallins, puis nous présentons les différentes méthodes théoriques qui sont développées aujourd'hui pour l'étude des systèmes désordonnés. Nous avons consacré le dernier paragraphe pour décrire le formalisme général de la méthode de raccordement, que nous allons utiliser dans notre étude pour la détermination des états de phonons surface dans les surfaces alliages ordonnées ainsi que dans le calcul des densités d'états vibrationnelles.

2.2 Rappels sur la dynamique des vibrations cristallines dans les systèmes ordonnés

Un solide cristallin infini peut être considéré comme une succession infinie de cellules identiques contenant un nombre irréductible d'atomes. Les conditions aux limites périodiques, appelées aussi conditions de BVK (*Born Von Karman*) [2], permettent, par simple translation d'un cristal fini de N atomes, de modéliser la dynamique vibrationnelle d'un cristal infini.

Considérons une cellule composée de N atomes excités par un mode vibrationnel de fréquence angulaire ω . Soit \vec{a}_x , \vec{a}_y et \vec{a}_z les trois vecteurs de base définissant la maille

élémentaire du système considéré. Dans ces considérations, un atome du cristal est localisé par un vecteur position donné par :

$$\vec{r}(n, s, m) = n \vec{a}_x + s \vec{a}_y + m \vec{a}_z \quad (2.1)$$

les quantités n , s , et m sont des entiers naturels qui peuvent être positifs, négatifs ou nuls.

Les atomes, sous l'action de l'agitation thermique, ne restent pas sur une position fixe mais subissent des fluctuations. Désignons par $\vec{u}(\ell, t)$, le déplacement atomique induit par l'effet thermique d'un atome ℓ par rapport à sa position d'équilibre. En supposant que l'amplitude de vibration de chaque atome est petite devant la distance entre atomes plus proches voisins et que les forces qui lient les sites atomiques sont du type centrales (approximation harmonique), l'équation du mouvement de l'atome ℓ est donnée par l'expression suivante (voir Annexe B) [3, 4] :

$$M_\ell \frac{d^2 \vec{u}_\alpha(\ell, t)}{dt^2} = \sum_{\ell' \neq \ell} \sum_{\beta} \left(\frac{r_\alpha \cdot r_\beta}{r^2} \right) K(\ell, \ell') [\vec{u}_\beta(\ell', t) - \vec{u}_\beta(\ell, t)] \quad (2.2)$$

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'équilibres 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' .

L'excitation d'un mode propre de fréquence angulaire ω au sein du solide cristallin donne lieu à des oscillations régulières qui peuvent être décrites par une équation ayant la forme suivante :

$$u_\alpha(\ell, t) = u_\alpha(\ell, \omega) \exp^{i\omega t} \quad (2.3)$$

où le terme $u_\alpha(\ell, \omega)$ désigne l'amplitude de vibration d'un atome localisé au site ℓ suivant la direction cartésienne α .

En utilisant cette équation, on peut réécrire l'équation (2.2) de mouvement d'un atome au site ℓ sous la forme générale suivante :

$$\omega^2 M_\ell u_\alpha(\ell, \omega) = - \sum_{\ell' \neq \ell} \sum_{\beta} \left(\frac{r_\alpha \cdot r_\beta}{r^2} \right) K(\ell, \ell') [u_\beta(\ell', \omega) - u_\beta(\ell, \omega)] \quad (2.4)$$

En écrivant cette équation pour les N atomes formant la cellule considérée et selon les trois directions cartésiennes, on se retrouve avec un système à $3N$ équations de mouvements.

Un solide infini qui est composé d'une répétition périodique dans l'espace de blocs d'un nombre infini de cellules élémentaires identiques à N atomes, présente l'avantage de la symétrie de translation qui, avec les conditions aux limites périodiques permet de réduire le champ des déplacements atomiques. En effet, du fait de la périodicité spatiale d'un réseau cristallin, deux atomes ℓ et ℓ' occupant deux sites équivalents du réseau effectuent, à une phase près les mêmes mouvements vibrationnels. Par conséquent, leurs amplitudes de vibration vérifient à chaque instant, la relation suivante :

$$\vec{u}(\ell', \omega) = \vec{u}(\ell, \omega) \cdot \exp^{i\vec{q} \cdot \vec{r}(\ell, \ell')} \quad (2.5)$$

où \vec{q} étant un vecteur d'onde du réseau réciproque du cristal et $\vec{r}(\ell, \ell')$ le vecteur joignant la position d'équilibre de l'atome du site ℓ à celle de l'atome du site ℓ' .

La relation précédente permet de réduire le système d'équations (2. 4) à un système de 3 équations homogènes à 3 inconnues qu'on peut écrire sous la forme matricielle suivante :

$$[\omega^2 I - D(\vec{q})] |u\rangle = 0 \quad (2.6)$$

$D(\vec{q})$ étant la matrice dynamique de rang 3 pour chaque donnée du vecteur d'onde \vec{q} , dont les éléments dépendent généralement des constantes de force entre les différents atomes ; I est une matrice identité de rang 3, et $|u\rangle$ étant le vecteur propre de déplacement atomiques à 3 composante.

Pour que le système d'équations matriciels (2. 6) ait des solutions non triviales en ω^2 , il faut que :

$$\det[\omega^2 I - D(\vec{q})] = 0 \quad (2.7)$$

Ainsi, grâce à cette condition de compatibilité qui fournit une équation algébrique en ω^2 , on peut déterminer pour chaque vecteur d'onde \vec{q} de la première zone de Brillouin (ZB)

les différents modes de vibration dans le système considéré. Ces derniers sont caractérisés par l'ensemble des solutions $\omega_s > 0$, avec $s = 1, 2, \dots, 3N$.

2.3 Dynamique vibrationnelle des surfaces ordonnées

2.3.1 Rappel

Le formalisme qu'on a décrit dans la section précédente, basé sur les « *conditions aux limites de Born et Von Kerman* » s'applique uniquement à des systèmes périodiques. Dans le cas d'un solide semi-infini, la présence de la surface brise la périodicité tridimensionnelle du solide infini (i.e. le théorème de Bloch n'est pas applicable suivant la direction perpendiculaire 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 classe correspond aux modes localisés en surface dont les fréquences sont en dehors du spectre en volume. Ces modes sont bien localisés près de la surface, et leurs amplitudes décroît rapidement depuis la surface vers le volume. La deuxième classe 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.

D'un point de vue pratique, la présence d'une brisure de symétrie suivant une direction donnée rend difficile la résolution des systèmes d'équations des mouvements vibratoires d'un solide semi-infini, d'où la nécessité d'utiliser de nouvelles formulations théoriques afin de réaliser un couplage entre les équations du mouvement d'une couche atomique à une autre. Ces nouvelles formulations adaptées permettent, soit de résoudre des systèmes infinis d'équations, soit de limiter, dans une approximation valable, le nombre d'équations et le nombre d'inconnues [5].

2.3.2 Les différentes méthodes utilisées

Actuellement, plusieurs méthodes ont été élaborées et adaptées à l'étude des systèmes désordonnés pour le calcul des états de phonons de surface, ainsi que pour l'étude du phénomène de diffusion d'onde vibrationnelle. Parmi celles-ci, on peut citer : la méthode de

diagonalisation directe, appelée aussi « slab method », la méthode des fonctions de *Green* et la méthode de raccordement.

a- La méthode de diagonalisation direct (ou Slab method)

Cette méthode a été introduite dans sa formulation général en 1965 par *Clark*. Elle a été appliquée ensuite à un système physique par *Allen* et *Allredge*, qui se sont particulièrement intéressés aux modes de surfaces d'un réseau cubique à faces centrées et aux effets induits par une couche adsorbée [6]. Leurs résultats ont été pour les faces (100), (110) et (111), mais ils n'ont pas été spécifiques à aucun matériau. Ils ont obtenu les caractéristiques qualitatives importantes des vibrations des surfaces.

Durant les vingt dernières années, cette méthode est apparue comme pratique et puissante pour l'étude des propriétés vibrationnelles et magnétiques, aussi bien pour des surfaces planes que pour des surfaces vicinales. Pour les phonons, le principe de la méthode consiste à limiter les systèmes de surface étudiés, à un nombre fini de plans atomiques de structure périodique dans une direction donnée (direction z par exemple), avec une extension infinie dans les deux autres directions cartésiennes x et y . Afin de garantir l'existence d'une région de volume au centre du système, le nombre de plans utilisés pour la modélisation doit être suffisamment grand, ce qui engendre des difficultés de calcul lors des simulations numériques dues à la taille de la matrice dynamique.

Dans un premier temps, l'écriture des équations de mouvement oscillatoire des atomes appartenant à la cellule unitaire, permet d'en déduire la matrice dynamique décrivant les équations linéaires liant les amplitudes vibrationnelles des atomes. La résolution numérique de la matrice dynamique détermine les valeurs propres ainsi que les vecteurs propres correspondants, ce qui donne accès au calcul des courbes de dispersions et de densités d'états des phonons de surface, ce qui permet ainsi de développer les connaissances concernant les propriétés vibrationnelles des surfaces et interfaces.

b- La méthode des fonctions de Green

Pour l'étude des vibrations des surfaces cristallines, *Lifshitz et al.* ont proposé une méthode de résolution utilisant les fonctions de *Green* [7]. Cette méthode appliquée par *Rosenzweig* à un modèle de cristal cubique simple avec des interactions centrales entre atomes premiers et seconds voisins [8], des forces dues à la rigidité angulaire d'un système de trois

premiers voisins formant un angle droit à l'équilibre et des constantes de force telles que le cristal soit isotrope à la limite des grandes longueurs d'onde, lui a permis de retrouver à cette limite les ondes de *Rayleigh* pour une surface (001) et dans la direction de propagation [100]. Par suite, *Dobrzynski et al.* ont montré comment cette méthode peut être simplifiée dans les calculs qu'elle implique par des considérations de symétrie [9]. Ils lui ont alors associé la méthode des déphasages généralisés introduits par *De Witt et Toulouse* pour résoudre complètement le problème des vibrations des surfaces cristallines [10, 11]. Ils ont alors détaillé cette méthode simplifiée, qui est en principe générale, dans le cas d'un cristal monoatomique cubique simple, avec des interactions centrales entre premiers voisins. En 1971, *Masri et al.* [12] ont à leur tour appliqué cette méthode simplifiée des fonctions de *Green* à l'étude des vibrations de la surface (001) du modèle de cristal cubique simple de *Rosenzweig* [8]. Ils ont alors retrouvé les ondes de *Rayleigh* à la limite des grandes longueurs d'ondes, et, de plus, ils ont montré l'existence d'états localisés en surface dans le « gap » situé entre les bandes du cristal infini.

Durant ces dernières années, cette méthode a été très utilisée pour l'étude de la dynamique vibrationnelle des systèmes réels, avec quelques variantes dans le formalisme mathématique, elle est devenue aussi une technique de référence souvent utilisée dans la détermination des états de magnons localisés en surface [13].

Le principe de la méthode consiste à créer un réseau semi-infini à partir d'un réseau illimité, en annulant les interactions entre les atomes situés de part et d'autre du plan bissecteur de deux plans atomiques consécutifs. L'effet de cette modification sur la dynamique vibrationnelle des atomes constituant le système peut être interprété comme une perturbation qui transforme la matrice dynamique M_d du système illimité en une matrice M_S ayant la forme suivante :

$$M_S = (M_d + M_p) \quad (2.8)$$

où M_p représente la matrice de perturbation composée d'une sous matrice non nulle dont l'ordre fini dépend du nombre de plans affectés par la perturbation.

Si $G(\omega^2)$ est la matrice des fonctions de *Green* définie par :

$$G(\omega^2) = [\omega^2 I - M_d]^{-1} \quad (2.9)$$

Son équivalent $G_S(\omega^2)$ pour le système perturbé s'écrit :

$$G_S(\omega^2) = [\omega^2 I - M_S]^{-1}$$

$$G_S(\omega^2) = [\omega^2 I - (M_d + M_p)]^{-1}$$

$$\Rightarrow G_S(\omega^2) = [(\omega^2 I - M_d)(I - \frac{M_p}{(\omega^2 I - M_d)})]^{-1}$$

$$\Rightarrow G_S(\omega^2) = [(\omega^2 I - M_d)\{I - G(\omega^2).M_p\}]^{-1}$$

d'où la relation matricielle suivante:

$$G_S(\omega^2) = [I - G(\omega^2).M_p]^{-1}.G(\omega^2) \quad (2.10)$$

L'ensemble des états vibrationnelles du système perturbé est alors donné par les pôles de la fonction $G_S(\omega^2)$. Ils permettent, en général, d'interpréter les changements causés par la surface libre sur les spectres de vibration des atomes.

c- La méthode de raccordement

La méthode de raccordement, sur laquelle est basé notre travail, trouve ses origines dans l'étude théorique de la dynamique vibrationnelle des surfaces ordonnées. Elle a été introduite pour la première fois par *Feuchtwang* en 1967 [14], lors d'une étude de l'équilibre de la structure statique d'un réseau cristallin semi-infini à trois dimensions. Par suite, cette méthode a été reprise en 1987 par *Szeftel* et *Khater* dans deux articles [15, 16]; le premier étant un développement du formalisme mathématique utilisé et le seconde consiste en une application direct aux systèmes de surfaces Ni (100) et Ni (100) + c(2x2).

En utilisant cette méthode, *Khater et al.* ont effectué de nombreux travaux ; leurs études ont été liées à des systèmes réels traitant en modélisation théorique et numérique de nombreux phénomènes physiques à savoir : les phonons de surface, la diffusion et le transport thermique d'excitations magnétiques et vibrationnelles par des nano-jonctions, ainsi que d'autres [17-19]. Le formalisme général décrivant le principe de la méthode est donné en détail aux paragraphes suivants.

2.4 Formulation générale de la méthode de raccordement pour le calcul des états de phonons de surface

2.4.1 Description générale

La méthode de raccordement a été introduite afin d'avoir 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 à l'étude des états de phonons localisés au voisinage d'une surface limitant un solide semi-infini, consiste à décrire le mouvement de vibration des atomes du système semi-infini par un nombre fini d'équations [20, 21], et cela en divisant l'espace du solide en trois régions (voir la figure 2.1 ci-dessous) :

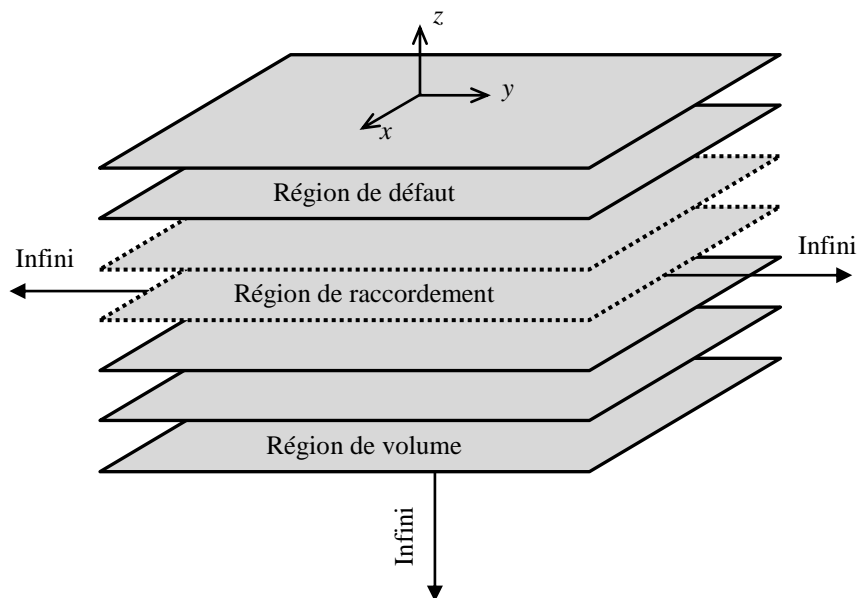


Fig. 2.1 : Représentation schématique d'une surface métallique semi-infinie selon le concept introduit par la méthode de raccordement ; visualisation des régions : de défaut, de raccordement, et de volume.

- *La région de volume*

C'est une partie du réseau d'atomes se trouvant loin de la surface du solide (suffisamment loin du défaut) d'une manière telle qu'elle soit hors de la portée de tous les effets de celle-ci. Cette région est caractérisée par sa périodicité tridimensionnelle et elle permet le tracé des courbes de dispersions des états de phonons en volume.

- **La région de défaut**

Celle-ci est composée des premiers plans atomiques du système formant la surface qui limite le solide semi-infini. C'est une région ayant une périodicité deux dimensionnelle, c'est-à-dire une symétrie de translation planaire ; elle a, en général, des propriétés différentes de celles du volume.

- **La région de raccordement**

Elle est composée des plans atomiques situés entre la région de volume et la région de défaut. Cette région permet, dans la modélisation théorique proposée, de raccorder analytiquement les modes vibrationnels induits par la surface avec les modes évanescents issus de la région de volume.

Maintenant, après avoir fait une description générale de la méthode de raccordement, que nous avons choisi pour notre étude des propriétés vibrationnelles, dans les systèmes de surfaces alliages ordonnées, venant à la formulation du problème, et la question importante que nous pouvons poser est la suivante :

« Comment une telle modélisation théorique permet-t-elle de calculer les états de phonons de surface ? ».

2. 4. 2 Formulation du problème

La présence d'une surface limitant un solide semi infini constitue un défaut qui brise la symétrie de translation, suivant la direction perpendiculaire à cette surface. La relation pour les amplitudes de vibration des atomes dans la direction cartésienne α , entre d'une part un atome ℓ appartenant à un plan p et d'autre part un atome ℓ' appartenant à un autre plan p' , tous deux parallèle au plan de la surface mais se trouvant dans la zone de volume, vérifient la relation de coordination suivante :

$$u_{\alpha}(\ell', p', \omega) = u_{\alpha}(\ell, p, \omega) \cdot \zeta^{(p' - p)} \cdot e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}(\ell, \ell')} \quad (2. 11)$$

où ζ est un facteur de phase inconnu, évalué dans la direction normale à la surface métallique, tel que $|\zeta| \leq 1$, \vec{q} étant un vecteur d'onde dans la première zone de Brillouin, et α caractérise une des trois directions cartésiennes x , y et z .

En insérant l'équation (2. 11) dans les équations de mouvement (2. 4), 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 :

$$\omega^2 M_\ell u_\alpha(\ell, \omega) + \sum_{\ell' \neq \ell} \sum_{\beta} \left(\frac{r_\alpha \cdot r_\beta}{r^2} \right) \cdot K(\ell, \ell') \cdot u_\beta(\ell, \omega) \cdot [\zeta^{(p' - p)} \cdot e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}(\ell, \ell')} - 1] = 0 \quad (2. 12)$$

ou sous la forme matricielle :

$$[\Omega^2 I - D(\varphi_x, \varphi_y, \zeta, \lambda)] |u\rangle = |0\rangle \quad (2. 13)$$

où φ_x et φ_y sont données en fonction des quantités q_x et q_y , composantes du vecteur d'onde \vec{q} du réseau réciproque 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 donnée 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 matricielle donne accès pour chaque couple (\vec{q}, Ω) à une équation polynomiale en ζ , dont les solutions physiques caractérisent les différents modes vibrationnels en volume suivant la direction normale à la surface métallique. Les solutions pour lesquelles $|\zeta| = 1$, sont des modes itinérants, tandis que celles qui vérifient la condition $|\zeta| < 1$, correspondent à des modes évanescents depuis la surface vers la zone de volume.

La détermination des états de phonons localisés, au voisinage d'une surface métallique plane sans défaut d'un solide semi infini, commence dans un premier temps par le calcul de ces modes évanescents dans tout le domaine (\vec{q}, Ω) . Puis, nous déterminons les équations de mouvements vibrationnels (2. 4) pour des atomes appartenant aux sites représentatifs des trois régions définis auparavant. Ceci conduit naturellement à un système matriciel d'équations rectangulaire M_d , ayant le nombre d'équations plus petit que le nombre de déplacements atomiques inconnus.

La résolution d'un tel système d'équation, nécessite la réduction du nombre de variables inconnues pour en déduire un système homogène d'équation. Pour ce faire, on décrit pour

chaque donnée (\vec{q}, Ω) les déplacements atomiques par des ondes évanescentes exprimées comme une combinaison linéaire sur les n modes vibrationnels issus de l'étude en volume suivant la direction normale à la surface métallique. Ces n modes correspondent aux n racines ζ satisfaisant la condition $|\zeta| < 1$. L'état d'un tel raccordement pourra ce faire à l'aide de relation suivante :

$$u_\alpha(\ell, \omega) = \sum_{\nu=1}^n \zeta_\nu^{p-p_s} \cdot A(\alpha, \nu) \cdot R_\nu \quad (2. 14)$$

dans laquelle :

- 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 étant le nombre de modes évanescents, déterminés dans l'étude en volume;
- R_ν est un vecteur unitaire qui caractérise le mode évanescent ν dans la base $\{R\}$;
- ζ_ν est le facteur de phase correspondant au mode évanescent ν de la matrice dynamique en volume;
- $A(\alpha, \nu)$ représente le poids pondéré associé à la contribution du ν -ème mode évanescent suivant la direction cartésienne α ;

La détermination simultanée des facteurs de phases ζ_ν caractérisant les modes évanescents, ainsi que des vecteurs propres correspondants, tous deux issus de l'étude dynamique en volume, permet de définir la matrice de raccordement qu'on notera par M_R à l'aide des développements (2. 14). Le produit des deux matrices M_d et M_R ainsi définies, conduit à une matrice carrée M_S caractérisant un système d'équations homogènes, pour lequel des solutions non triviales conduisent à :

$$\det [\Omega^2 I - M_S(\varphi_x, \varphi_y, \zeta, \lambda)] = 0 \quad (2. 15)$$

et aboutir donc à la détermination des modes vibrationnels localisés au voisinage de la surface métallique considérée. Ainsi, il est alors possible de calculer les courbes de dispersions, les densités spectrales et les densités d'états associées aux différents modes localisés au voisinage de cette surface.

2. 4. 3 Calcul des densités d'états vibrationnelles

Beaucoup de propriétés physiques intéressantes induites par les excitations élastiques ou magnétiques, sont obtenues à travers un calcul de densité d'état $D(\Omega)$ [22], définie d'une manière que la quantité $D(\Omega) d\Omega$ soit le nombre d'états d'énergies compris entre Ω et $(\Omega + d\Omega)$. Dans la limite thermodynamique, $D(\Omega)$ est considérée comme étant une fonction continue permettant le calcul de toutes les quantités thermodynamiques à partir de la fonction de partition dans l'approximation harmonique de la dynamique du réseau. La quantité principale d'intérêt à cet égard est la contribution vibrationnelle à l'énergie libre, donnée par la définition standard $F = U - TS$, où U est l'énergie interne du système considéré, S son entropie, et T étant sa température absolue [23].

Nous pouvons faire un calcul de densité d'états vibrationnelles au voisinage d'une surface métallique donnée en utilisant un formalisme basé essentiellement sur les fonctions de Green et la méthode de raccordement [24, 25]. Pour cela, il faut tout d'abord calculer la densité spectrale. Le moyen le plus direct pour avoir cette dernière est d'utiliser l'opérateur de Green, qui peut être exprimé d'une manière très compacte, en utilisant la méthode de raccordement [25], sous la forme suivante :

$$G(\Omega^2 + i\varepsilon, \varphi_x, \varphi_y, \zeta, \lambda) = [(\Omega^2 + i\varepsilon)I - M_S(\varphi_x, \varphi_y, \zeta, \lambda)]^{-1} \quad (2.16)$$

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 :

$$\rho_{(\alpha,\beta)}^{(\ell,\ell')}(\Omega, \varphi_x, \varphi_y) = 2\Omega \sum_m P_{\alpha m}^\ell \cdot P_{\beta m}^{\ell'*} \cdot \delta(\Omega^2 - \Omega_m^2) \quad (2.17)$$

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 :

$$D(\Omega) = \sum_{\varphi_x, \varphi_y} \sum_{\ell, \alpha} \rho_{(\alpha,\alpha)}^{(\ell,\ell')}(\Omega, \varphi_x, \varphi_y) = -\frac{2\Omega}{\pi} \sum_{\varphi_x, \varphi_y} \sum_{\ell, \alpha} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} [Im G_{\alpha\alpha}^{\ell\ell}(\varphi_x, \varphi_y, \Omega^2 + i\varepsilon)] \quad (2.18)$$

Références

- [1] J. D. Patterson and B. C. Bailey, *Solid-state physic: Introduction to the theory*, Elsevier Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2007).
- [2] M. Born et T. Von Karman, *Z. Physik.* **13**, 297 (1912).
- [3] A. Maradudin, R. F. Wallis and L. Dobrzynski, *Handbook of Surfaces and Interfaces, Vol. 3* Garland, New York (1980).
- [4] H. Ibach and H. Lüth, *Solid-State Physics: An Introduction to Principles of Materials Science*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2009).
- [5] G. I. Stegemann and F. Nizolli, *Surface Excitation*, ed. V. M. Agronovich and R. Loudon, Amsterdam: North Holland, (1984).
- [6] R. E. Allen, G. P. Alldrege and F. W. De Wette, *phys. Rev. B.* **4**, 1648 (1971).
- [7] I. M. Lifshitz, and L. N. Rosenzweig, *Izvest. Akad. Nauk. S. S. S. R. Série Fiz.* **12**, 667 (1948).
- [8] L. N. Rosenzweig, *Uchenye Zapiski Hark. Gosudarst. Univ. Trudy Fiz. Mat. Otdel.* **2**, 19 (1950).
- [9] L. Dobrzynski, G. Leman, *J. Physique.* **30**, 116 (1969).
- [10] B. S. De Witt, *Phys. Rev.* **103**, 1565 (1956).
- [11] G. Toulouse, *Solid State Comm.* **4**, 593 (1966).
- [12] P. Masri et L. Dobrzynski, *J. Physique.* **32**, 295 (1971).
- [13] N. Chen and M. G. Cottam, *Phy. Rev. B.* **44**, 14 (1991).
- [14] T. E. Feuchtwang, *Phys. Rev.* **155**, 731 (1967).
- [15] J. Szeftel and A. Khater, *J. Phys. C :Solide. state. Phys.* **20**, 4725 (1987).
- [16] J. Szeftel, A. Khater ,F. Mila ,S.d'Addato and N. Auby, *J. Phys.C : Solide. state. Phys.* **21**, 2113 (1988).
- [17] M. Belhadi, A. Khater, O. Rafil, and J. Hardy, *Phys. Stat. Sol. (b).* **228**, 685 (2001).
- [18] A. Khater, M. Abou Ghantous, *Surf. Sci.* **498**, 97 (2002).
- [19] A. Khater, R. Tigrine, and B. Bourahla, *Phys. Stat. Sol. (b).* **246**, 1614 (2009).
- [20] J. Szeftel and A. Khater, *J. Phys. C :Solide state Phys.* **21**, 2113 (1988).
- [21] A. Khater. N. Auby, R. F. Wallis, *Physica. B.* **168**, 273 (1991).
- [22] E. J. Garboczi and M. F. Thorpe, *Phy. Rev. B.* **32**, 4513 (1985).
- [23] H. Yildirim, A. Kara, S. Durukanoglu and T. S. Rahman, *Surf. Sci.* **600**, 484 (2006).
- [24] N-N. Chen and M. G. Cottam, *Phy. Rev. B.* **44**, 14 (1991).
- [25] A. Virlovvet, H. Grimech, A. Khater, Y. Pennec, and K. Maschke, *J. Phys.: Condens. Mat.* **8**, 7589 (1996).

Chapitre 3

Propriétés vibrationnelles des surfaces alliages métalliques ordonnées Pd/Cu(100)

3.1 Introduction

Les surfaces alliages métalliques jouent un rôle important dans le développement de nouveaux nanomatériaux. En effet, un intérêt considérable a été stimulé ces dernières années pour ce type de système de surface en microélectronique, magnétisme, catalyse hétérogène, et en recherche sur les effets de corrosion [1, 2]. D'un point de vue pratique, nous pouvons distinguer deux catégories de surfaces alliages métalliques, qui peuvent se former lorsqu'on dépose des atomes d'un métal B sur une surface d'un autre substrat métallique A.

La première classe correspond à des combinaisons de métaux qui sont immiscibles dans le volume [3]. Dans ce cas, l'alliage est restreint aux couches extérieures du solide A, et ce type de surface alliage représente une vraie configuration d'équilibre qui correspond au minimum d'énergie dans le diagramme d'énergie libre du système ainsi formé [4]. La formation de ce type de surface alliage dépend d'une série de facteurs tels que : le type et la concentration des éléments, la température, et la géométrie des surfaces. Généralement, l'adsorbat forme une couche en surface à basse température et un alliage à haute température. Un des premiers exemples de surfaces alliages constituées de ce type est la structure $c(2 \times 2)$ formée par dépôt de 0.5 ML de palladium sur une surface (100) de cuivre à la température ambiante $T = 300 \text{ K}$ [5-7].

Quand à la deuxième classe, du moins la plus fréquente, elle diffère fondamentalement de la première. En effet, celle-ci, comprend des métaux exhibant une forte solubilité en volume, formant le plus souvent une série de solutions solide sur une large gamme de composition. Des mono et multicouches de surfaces alliages ont été observées pour ces deux types de classes [8-10].

D'autre part, l'utilisation des catalyseurs bimétalliques est de plus en plus répandue, notamment dans le cadre des réactions d'hydrogénation ou d'oxydation. Leur intérêt réside dans le fait qu'ils sont souvent plus actifs ou plus sélectifs que chacun des deux métaux purs pris séparément. Ils présentent également parfois une meilleure stabilité vis-à-vis de l'empoisonnement par des espèces contaminants. Aussi, de nombreuses études expérimentales et théoriques, notamment en science des surfaces, visent à essayer de mieux comprendre la nature des mécanismes à l'origine des ces propriétés améliorées. Leur but est d'arriver à corrélérer la structure à l'échelle atomique avec les propriétés macroscopiques observées lors des réactions catalytiques. Le palladium est, en effet, un catalyseur très largement utilisé et particulièrement performant pour un certain nombre de réactions (notamment d'hydrogénation) et le Cuivre (l'or), sous certaines conditions, peut permettre d'en améliorer les performances [11].

Ces dernières années, des études sur les propriétés des systèmes Cuivre-palladium ont été motivées en raison de leurs applications commerciales importantes comme catalyseur dans de nombreuses réactions, telles que l'oxydation du CO et alcènes, et l'hydrogénation des substances organiques comme le benzène et le toluène. Il se montre également comme un catalyseur assurant la réduction de NO et l'oxydation du CO par la réaction $2\text{CO} + 2\text{NO} \rightarrow 2\text{CO}_2 + \text{N}_2$, qui est d'un grand intérêt pour l'industrie automobile. Récemment, des études sur les surfaces alliage Pd – Cu ont cherché à élucider les mécanismes de formation et de croissance dans ces systèmes. Ces études impliquent généralement un substrat de cristal Cu coupé le long d'un des plans de faible indice, sur lequel la surface de Pd est évaporée en petites quantités. Les différents plans présentent des propriétés distinctes et la croissance des films de Pd diffère pour chaque direction. Par exemple, pour le Pd/Cu(100) et Pd/Cu(110), des études expérimentales démontrent la formation d'une surface alliage ordonnée, en accord avec les prédictions théoriques. La situation pour le Pd dans le Cu(111) est cependant quelque peu différente. Des données expérimentales disponibles, à partir de la microscopie à effet tunnel (STM), indiquent un

alliage superficiel substitutionnellement désordonné, contrairement aux prédictions théorique d'une phase ordonnée par des calculs d'énergie totale [12].

En outre, l'existence d'une surface dans 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. Des modes de vibration de surface localisés, peuvent être créés, dans lesquels les amplitudes de déplacement atomiques diminuent exponentiellement depuis la surface vers le volume [13]. Les phonons de surface ont été, en grande partie, étudiés ces dernières décennies sur le plan expérimental ainsi que théorique [14-19]. Expérimentalement, les modes de vibration en surface sont bien mesurés par différentes techniques ; on peut citer par exemple les techniques privilégiées de HAS (Helium Atom Scattering) et d'EELS (Electron Energy-Loss Spectroscopy). Cependant, plus récemment des phonons en surface ont été mesurés localement par la technique d'IETS (Inelastic Electron-Tunneling Spectroscopy) [20].

Par ailleurs, en raison de l'intérêt considérable dans les hétérostructures intégrant des atomes de palladium comme élément constitutif, comme par exemple le cas des nouveaux nanomatériaux, issus par le dépôt d'atomes de palladium sur des surfaces Cu(100), nous avons jugé intéressant de calculer les propriétés structurales et dynamiques des surfaces alliages Pd/Cu(100) au voisinage de la température ambiante. En effet, de telles surfaces jouent un rôle important dans les processus catalytiques ayant lieu en surface et dans la croissance cristalline. Ainsi, pour comprendre le mécanisme énergétique de ces processus, il serait important de connaître la structure des modes de vibrations sur ces surfaces.

3.2 Description des systèmes de surfaces alliages étudiés

Les surfaces alliage métalliques sont une classe de structure, qui peut se former lors de l'évaporation d'un métal sur un deuxième métal par la substitution des atomes de l'adsorbat, dans les couches atomiques externes du matériau substrat conduisant ainsi à la formation d'un alliage en surface ordonné ou désordonné.

Généralement, la formation d'une surface alliage ordonnée se produit facilement dans le cas de croissance de métaux à point de fusion élevé/énergie de surface (ex, Pd), sur des métaux substrat à faible énergie de surface (ex, Cu) [21]. Notons que de nombreux travaux ont été effectués dans la combinaison opposée (c'est-à-dire, du Cu déposé sur une surface

monocristalline de Pd), où la formation d'une surface alliage ordonnée n'est pas généralement observée [22, 23]. Contrairement, le dépôt d'atomes de palladium sur une surface monocristalline de cuivre mène à la formation de surface alliages ordonnées à travers la substitution d'atomes de Pd à ceux du Cu substrat sur la surface extérieure. Cet ordre est favorisé à la fois par l'augmentation de la cinétique due la facilité de rupture des liaisons Cu – Cu par rapport à celles du Pd – Pd et à l'énergie thermique apportée par les atomes de palladium chauds entrants [21, 24-26].

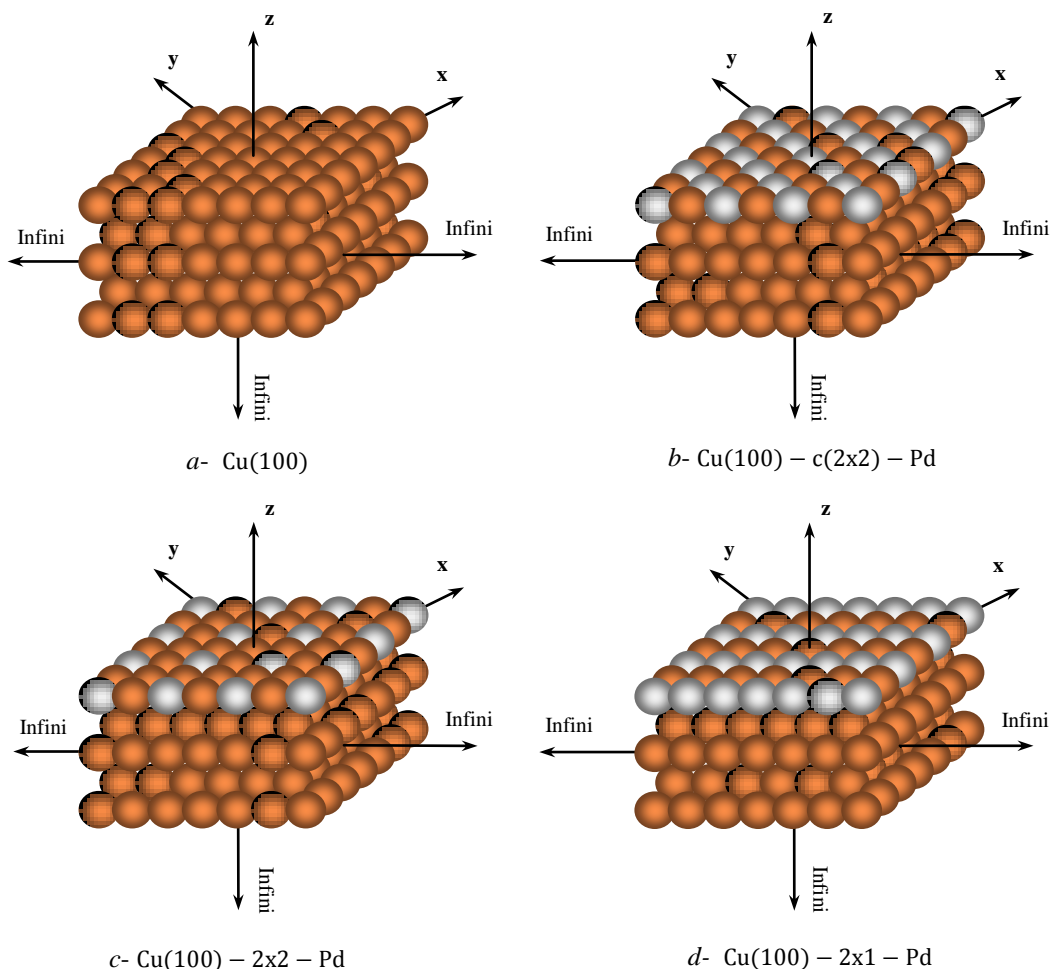


Fig. 3.1 : Les trois structures de surfaces alliages ordonnées connues, obtenues par le dépôt d'atomes de Palladium sur une surface (100) de cuivre substrat. Les atomes de Cu sont représentés en marron et ceux du Pd en gris.

Le système de surface alliage Pd/Cu(100), qui a suscité beaucoup d'attention ces dernières années [27], est l'un des systèmes de croissance cristalline d'un métal sur un autre métal les plus étudiés. Celui-ci a été choisi, comme un système modèle, pour notre étude du fait qu'il conduit à la formation de structures de surfaces alliages ordonnées, lors du dépôt d'une monocouche d'atomes de palladium sur une surface (100) d'un substrat de cuivre.

Pour des températures inférieures à 173 K, les atomes de palladium restent en surface avec une périodicité (1x1). Cependant, si la température est augmentée jusqu'à la température ambiante, Les atomes de palladium déposés s'échangent avec des atomes de cuivre dans la première couche pour créer des systèmes de surfaces alliages à savoir $\text{Cu}(100) - c(2 \times 2) - \text{Pd}$, $\text{Cu}(100) - 2 \times 1 - \text{Pd}$, et $\text{Cu}(100) - 2 \times 2 - \text{Pd}$, comme indiqué sur la figure 3.1 ci-dessus [28].

Noter que le système de surface, $\text{Cu}(100) - c(2 \times 2) - \text{Pd}$, a eu beaucoup plus d'attention que les deux autres systèmes de surface. En effet, cette phase de surface alliage a été étudiée intensivement en utilisant différentes techniques à savoir la diffraction d'électrons de basse énergie (LEED) [29], la microscopie à effet tunnel (STM) [30], et la spectroscopie de perte d'énergie d'électrons (EELS) [31]. Cependant, dans une étude employant la spectroscopie des électrons Auger, induits par des positons (PIAES), *Koymen et al* [32]. montrent que lorsque la phase de surface alliage $c(2 \times 2)$ est chauffée au dessus de 423 K, les atomes de Pd dans la couche en surface se déplacent vers la deuxième couche. C'est-à-dire, que la surface alliage $c(2 \times 2)$ devient couverte par une couche de Cuivre. *Barnes et al* [33]. ont caractérisé la formation de cette couche dessous de phase $c(2 \times 2)$ en plus de détail en utilisant (LEED) [34].

3.3 Dynamique vibrationnelle des surfaces alliages Pd/Cu(100)

Pour calculer les propriétés vibrationnelles des surfaces alliages ordonnées, du système Pd/Cu(100): $\text{Cu}(100) - c(2 \times 2) - \text{Pd}$, $\text{Cu}(100) - 2 \times 1 - \text{Pd}$, et $\text{Cu}(100) - 2 \times 2 - \text{Pd}$, nous allons utilisé la méthode de raccordement, que nous avons décrit en détail précédemment dans le chapitre 2. Ces structures de surfaces alliages constituent des substrats semi-infinis, et introduisent donc une brisure de symétrie de translation, suivant la direction [001]. Afin d'appliquer le formalisme de la méthode de raccordement, plusieurs régions d'étude doivent être définis, à savoir, une région de défaut que constitue les trois premiers plans atomiques de la surface, une région de raccordement constituée par le quatrième plan atomique, et enfin, une région de volume définit à partir du cinquième plan atomique.

Nous commençons notre travail par une étude de la dynamique vibrationnelle en volume, qui permettra de caractériser d'une manière générale le champ vibrationnel d'évanescence dans le substrat de cuivre dans un plan perpendiculaire à la surface alliage. Dans cette étude, on va se limiter aux interactions entre premiers et seconds voisins dans le cadre de l'approximation harmonique associée au modèle des forces centrales.

3. 3. 1 Dynamique vibrationnelle des atomes de cuivre en volume

Le métal de cuivre se cristallise dans une structure cubique à face centrée (cfc) avec un paramètre de réseau $a_{\text{Cu}} = 3.615 \text{ \AA}$. Un atome de cuivre donné A de masse $M_{\text{Cu}} = 63.5 \text{ u}$, 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 3. 2 ci-dessous.

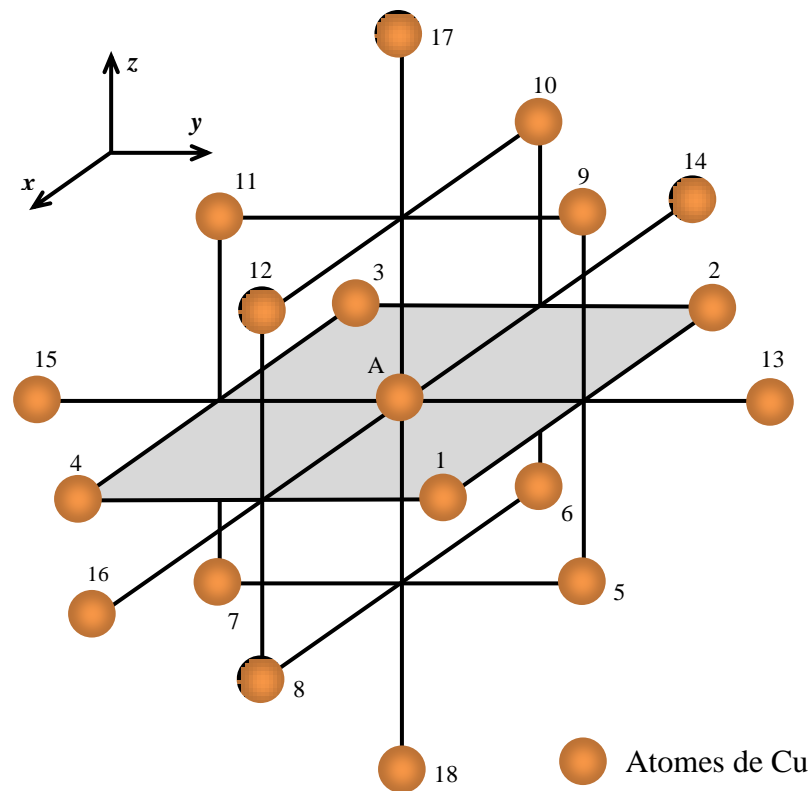


Fig. 3. 2 : Environnement atomique d'un atome de Cuivre en volume jusqu'au deuxième atome voisin. Les atomes de 1 à 12 se trouvent à une distance $a/\sqrt{2}$, tandis que les atomes de 13 à 18 sont à une distance a .

Le repère orthogonal utilisé ici est choisi de la manière suivante :

- 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.

L'application de la relation (2. 4) à un atome de cuivre en volume, donne suivant les trois directions cartésiennes (x , y , et z), le système d'équations de mouvement suivant:

$$\begin{aligned}
& [\Omega^2 + \cos\varphi_x(2\cos\varphi_y + \zeta + \zeta^{-1}) + 2\lambda_0(\cos 2\varphi_x - 1) - 4]u_x(A) + [-2\sin\varphi_x\sin\varphi_y]u_y(A) \\
& \quad + [i(\zeta - \zeta^{-1})\sin\varphi_x]u_z(A) = 0 \\
& [-2\sin\varphi_x\sin\varphi_y]u_x(A) + [\Omega^2 + \cos\varphi_y(2\cos\varphi_x + \zeta + \zeta^{-1}) + 2\lambda_0(\cos 2\varphi_y - 1) - 4]u_y(A) \\
& \quad + [i(\zeta - \zeta^{-1})\sin\varphi_y]u_z(A) = 0 \\
& [i(\zeta - \zeta^{-1})\sin\varphi_x]u_x(A) + [i(\zeta - \zeta^{-1})\sin\varphi_y]u_y(A) + [\Omega^2 + (\zeta + \zeta^{-1})(\cos\varphi_x + \cos\varphi_y) \\
& \quad + \lambda_0(\zeta^2 + \zeta^{-2} - 2) - 4]u_z(A) = 0
\end{aligned} \tag{3.1}$$

dans lequel, $\Omega^2 = (M_{Cu}/K_1)\omega^2$ est la fréquence normalisée, et $\lambda_0 = (K_2/K_1)$ est le rapport des constantes de force premiers et seconds voisins K_1 , K_2 , respectivement, et ζ est le facteur de phase générique pour la surface, satisfaisant la condition d'évanescence suivant la direction cartésien z . Les facteurs de phases suivant les directions x et y sont définis par $\varphi_x = (a/2)q_x$ et $\varphi_y = (a/2)q_y$, q_x et q_y étant les composantes du vecteur d'onde du réseau réciproque suivant les directions x et y .

Ce système d'équations peut se mettre sous la forme matricielle suivante :

$$[\Omega^2 I - D(\zeta, \varphi_x, \varphi_y, \lambda_0)]|u_\alpha(A)\rangle = 0 \tag{3.2}$$

où α désigne les trois directions cartésiennes x , y , et z et D étant la matrice dynamique du système en volume.

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

Pour la matrice dynamique D de l'équation (3. 2), des solutions non triviales de ce système conduisent à :

$$\det[\Omega^2 I - D(\zeta, \varphi_x, \varphi_y, \lambda_0)] = 0 \tag{3.3}$$

Par ailleurs l'équation (3. 3) peut alors s'exprimer à l'aide d'une équation séculaire caractéristique de degré 8 en ζ ayant la forme suivante :

$$A_0 + A_1\zeta + A_2\zeta^2 + A_3\zeta^3 + A_4\zeta^4 + A_5\zeta^5 + A_6\zeta^6 + A_6\zeta^7 + A_6\zeta^8 = 0 \quad (3.4)$$

où les coefficients A_n sont des fonctions de Ω , φ_x , φ_y , et λ_0 . En outre, la symétrie de notre modèle en volume, permet de constater que, si ζ est solution de l'équation (3. 4), le facteur de phase ζ^{-1} l'est aussi.

A fin de satisfaire la condition d'évanescence qui est, $|\zeta| < 1$, on ne doit prendre que les 4 valeurs physiquement acceptables pour ζ parmi les racines de l'équation (3. 4). Le champ d'évanescence est alors rigoureusement déterminé en volume, pour les systèmes de surfaces alliages considérés, puisque ces solutions constituent dans l'espace $\{\Omega, \varphi_x, \varphi_y\}$ la base des modes évanescents.

3. 3. 2 Dynamique vibrationnelle en surface

D'une manière général, la présence d'une surface dans un solide brise la symétrie de translation du solide infini suivant la direction normale à cette 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 sont en dehors du spectre de volume, ils sont bien localisés près de la surface, et leurs amplitudes décroît rapidement depuis la surface vers le volume. Quand à la deuxième classe, elle correspond aux modes de résonances, dont les fréquences se situent dans le spectre de volume et interagissent ainsi avec les modes de volume, et peuvent pénétrer profondément dans le volume.

L'objectif de ce paragraphe est d'appliquer la méthode de raccordement, afin d'étudier les états de phonons de surface induits par la présence d'une surface alliage ordonnée. Notre étude portera sur les trois systèmes de surfaces alliages, Cu(100) – c(2x2) – Pd, Cu(100) – 2x1 – Pd, et Cu(100) – 2x2 – Pd. Cette méthode, se révèle être un outil de base, efficace pour les calculs théoriques, analytiques ainsi que numériques, elle a été introduite initialement pour l'étude des phénomènes vibrationnels [35, 36], ensuite, à partir de l'année

1994, la méthode à été appliquée et adaptée par certains auteurs à l'étude des magnons de surface dans des structures magnétiques différentes [37, 38].

Noter que les calculs seront uniquement détaillés pour le système de surface alliage ordonnée Cu(100)- c(2x2) - Pd, tandis que, pour les deux autres systèmes de surfaces alliages, à savoir: Cu(100) – 2x1 – Pd, et Cu(100) – 2x2 – Pd, on procèdera de la même manière et on donnera uniquement les matrices dynamiques obtenues pour ces deux systèmes de surface.

a- Système de surface alliage Cu(100) – c(2x2) – Pd

Le système de surface alliage, Cu(100) – c(2x2) – Pd, pour lequel nous allons détailler notre étude des phonons de surface, est schématisé sur la figure 3.3 ci-dessous. Les atomes appartenant à cette surface possèdent trois degrés de liberté, ils ont la possibilité de vibrer dans les trois directions cartésiennes.

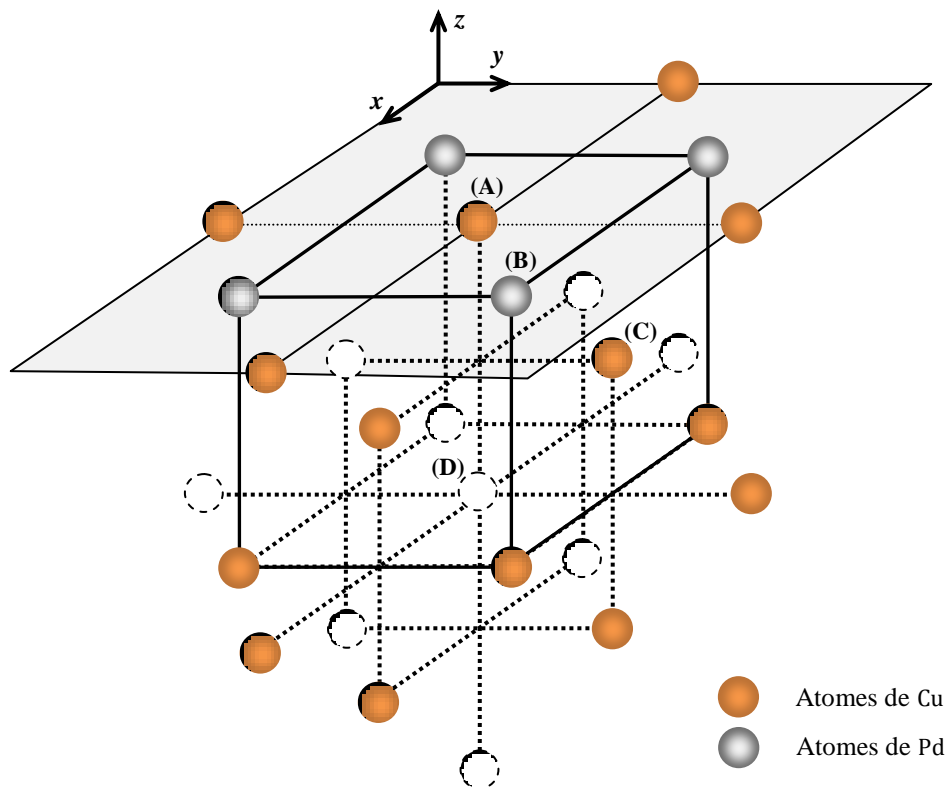


Fig. 3.3 : Environnement atomique de la surface alliage ordonnée Cu(100) – c(2x2) – Pd jusqu'au cinquième plan atomique. Le schéma montre les atomes (A), (B), (C) et (D) pour lesquels les équations de mouvement sont écrites.

Avant d'écrire les équations de mouvement, on doit caractériser tout d'abord l'ensemble des interactions élastiques à la frontière de la surface alliage considérée, en particulier, nous

devons assigner des valeurs numériques appropriées pour les constantes de forces premières et secondes voisins, pour les paires de liaison Pd – Cu et Cu – Cu, sur chaque plan atomique et entre deux plans atomiques voisins. Ici dans notre travail, les constantes de forces sont déterminées en se servant des résultats numériques donnés par les premiers principaux calculs de *Wu et al* [39].

Wu et al., dans leur travail, ont calculé les constantes de forces pour un certain nombre de liaisons métal-métal cubique à faces centrées, y compris ceux du Cu – Cu et Cu – Pd, et cela, en utilisant des méthodes dites, Vienna ab initio simulation package (VASP), qui implémentent une approche dite Blochl's projector augmented wave (PAW) dans l'approximation de densité local (local density approximation, LDA). 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. Les résultats, que nous avons obtenus pour les différentes paires : (Cu – Cu)¹, (Cu – Cu)², (Pd – Pd)¹, (Pd – Pd)², (Cu – Pd)¹, et (Cu – Pd)² sont regroupés dans le tableau 3.1 ci-dessous.

Type de paire	Longueurs des liaisons (Å)	Constantes de force (J.m ⁻²)
(Cu – Cu) ¹	2.566	27.5
(Cu – Cu) ²	3.615	01.4
(Pd – Pd) ¹	2.750	44.4
(Pd – Pd) ²	3.890	03.6
(Cu – Pd) ¹	2.653	32.8
(Cu – Pd) ²	3.752	01.3

Tab. 3. 1 : Les constantes de forces premiers et seconds voisins calculées à partir de la référence [39], en fonction des longueurs des liaisons atomiques.

La matrice dynamique M_d , trouve son origine dans l'écriture des équations du mouvement vibrationnel des atomes (A), (B), (C) et (D) représentés sur la figure 3.3 ci-dessus. 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 trois premiers plans atomiques de la région de surface), ainsi que ceux qui appartient à la région de raccordement présentant un environnement de la région du volume (le quatrième plans atomique à partir de la surface).

L'ensemble de ces équations de mouvement constitue un système d'équations linéaire homogène. Celui-ci, peut se mettre sous forme d'une matrice rectangulaire M_d , contenant plus d'inconnues que d'équations (système ayant 12 équations à 18 inconnues) telle que :

$$[M_d] \cdot |u\rangle = |0\rangle \quad (3. 5)$$

avec,

$$\dim [M_d] = 12 \times 18$$

$$\dim |u\rangle = 18 \times 1$$

$$\dim |0\rangle = 12 \times 1$$

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 considérée.

Dans la page suivante, nous avons rassemblé dans un tableau les éléments matriciels de la matrice dynamique défaut M_d , que nous avons trouvé.

avec :

$$d_1 = \Omega^2 - 2\lambda_1 - \lambda_3 - 2\lambda_4[1 - \cos 2\varphi_x]$$

$$d_2 = (\lambda_1/2)[1 + \cos 2\varphi_y - i.\sin 2\varphi_y][1 + \cos 2\varphi_x - i.\sin 2\varphi_x]$$

$$d_3 = (-\lambda_1/2)[1 - \cos 2\varphi_y + i.\sin 2\varphi_y][-1 + \cos 2\varphi_x - i.\sin 2\varphi_x]$$

$$d_4 = \lambda_3 \cos \varphi_x [\cos \varphi_y - i.\sin \varphi_y]$$

$$d_5 = -\lambda_3 \sin \varphi_x [\sin \varphi_y - i.\cos \varphi_y]$$

$$d_6 = \Omega^2 - 2\lambda_1 - \lambda_3 - 2\lambda_4[1 - \cos 2\varphi_y]$$

$$d_7 = (\lambda_3/2)[1 + \cos 2\varphi_y - i.\sin 2\varphi_y]$$

$$d_8 = (-\lambda_3/2)[1 - \cos 2\varphi_y + i.\sin 2\varphi_y]$$

$$d_9 = \Omega^2 - (2\lambda_3 + \lambda_0)$$

$$d_{10} = (\lambda_3/2)[2 \cos \varphi_x (\cos \varphi_y - i.\sin \varphi_y) + 1 + \cos 2\varphi_y - i.\sin 2\varphi_y]$$

$$d_{11} = \lambda_0$$

$$d_{12} = (\lambda_1/2)[1 + \cos 2\varphi_x + i.\sin 2\varphi_x][1 + \cos 2\varphi_y + i.\sin 2\varphi_y]$$

$$d_{13} = (-\lambda_1/2)[1 - \cos 2\varphi_x - i.\sin 2\varphi_x][-1 + \cos 2\varphi_y + i.\sin 2\varphi_y]$$

$$d_{14} = e.\Omega^2 - 3\lambda_1 - 2\lambda_5(1 - \cos 2\varphi_x)$$

$$d_{15} = (\lambda_1/2)[1 + \cos 2\varphi_x + i.\sin 2\varphi_x]$$

$$d_{16} = (-\lambda_1/2)[-1 + \cos 2\varphi_x + i.\sin 2\varphi_x]$$

$$d_{17} = e.\Omega^2 - 3\lambda_1 - 2\lambda_5(1 - \cos 2\varphi_y)$$

$$d_{18} = \lambda_1 \cos \varphi_y [\cos \varphi_x + i.\sin \varphi_x]$$

$$d_{19} = \lambda_1 \sin \varphi_y [\sin \varphi_x - i.\cos \varphi_x]$$

$$d_{20} = e.\Omega^2 - (2\lambda_1 + \lambda_2)$$

$$d_{21} = (\lambda_1/2)[2 \cos \varphi_y (\cos \varphi_x + i.\sin \varphi_x) + 1 + \cos 2\varphi_x + i.\sin 2\varphi_x]$$

$$d_{22} = \lambda_2 (\cos \varphi_x + i.\sin \varphi_x) (\cos \varphi_y + i.\sin \varphi_y)$$

$$d_{23} = (\lambda_1/2)[1 + \cos 2\varphi_x - i.\sin 2\varphi_x]$$

$$d_{24} = (-\lambda_1/2)[-1 + \cos 2\varphi_x - i.\sin 2\varphi_x]$$

$$d_{25} = \Omega^2 - \lambda_1 - 2\lambda_0(1 - \cos 2\varphi_x) - (3 - 2\cos \varphi_x \cos \varphi_y)$$

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

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

$$d_{28} = \sin \varphi_x [\sin \varphi_y - i.\cos \varphi_y]$$

$$d_{29} = (\lambda_3/2)[1 + \cos 2\varphi_y + i.\sin 2\varphi_y]$$

$$d_{30} = (-\lambda_3/2)[1 - \cos 2\varphi_y - i.\sin 2\varphi_y]$$

$$d_{31} = \Omega^2 - \lambda_3 - 2\lambda_0(1 - \cos 2\varphi_y) - (3 - 2\cos\varphi_x \cos\varphi_y)$$

$$d_{32} = (1/2)[1 + \cos 2\varphi_y + i.\sin 2\varphi_y]$$

$$d_{33} = (-1/2)[-1 + \cos 2\varphi_y + i.\sin 2\varphi_y]$$

$$d_{34} = \Omega^2 - (\lambda_0 + \lambda_1 + \lambda_3 + 2)$$

$$d_{35} = (1/2)[2 \cos \varphi_x (\cos\varphi_y + i.\sin\varphi_y) + 1 + \cos 2\varphi_y + i.\sin 2\varphi_y]$$

$$d_{36} = \cos\varphi_x (\cos\varphi_y - i.\sin\varphi_y)$$

$$d_{37} = \sin\varphi_x [\sin\varphi_y + i.\cos\varphi_y]$$

$$d_{38} = \Omega^2 - 2\lambda_0(1 - \cos 2\varphi_x) - 2.(2 - \cos\varphi_x \cos\varphi_y)$$

$$d_{39} = (1/2)[1 + \cos 2\varphi_y - i.\sin 2\varphi_y]$$

$$d_{40} = (-1/2)[-1 + \cos 2\varphi_y - i.\sin 2\varphi_y]$$

$$d_{41} = \Omega^2 - 2\lambda_0(1 - \cos 2\varphi_y) - 2(2 - \cos\varphi_x \cos\varphi_y)$$

$$d_{42} = (1/2)[2 \cos \varphi_x (\cos\varphi_y - i.\sin\varphi_y) + 1 + \cos 2\varphi_y - i.\sin 2\varphi_y]$$

$$d_{43} = \Omega^2 - 2(\lambda_0 + 2)$$

et

$$e = M_{Pd}/M_{Cu}$$

Les termes $\lambda_0, \lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \lambda_4,$ et $\lambda_5,$ dans les expressions précédentes représentent les rapports des constantes de forces utilisées en surface à celle du volume K_1 entre premier voisins.

Par suite, dans le but d'établir les relations de raccordement entre les déplacements vibrationnels des atomes appartenant au domaine de la surface alliage et les champs vibrationnels des modes évanescents en volume, nous allons représenter les déplacements atomiques des sites appartenant à la région de raccordement par une combinaison linéaire de vecteur $\{R\}$, définissant un espace fini. La connaissance des facteurs de phase $[\zeta, 1/\zeta]$, caractérisant les modes évanescents dus à la présence de la surface, et déterminés à partir de l'étude précédente en volume, nous permet de faire cet état de raccordement.

Pour un atome appartenant à la région de raccordement, de notre système de surface alliage Cu(100) – c(2x2) – Pd, on peut décrire ses déplacements vibrationnels à l'aide de la relation suivante :

$$u_\alpha(n_x, n_y, n_z) = \sum_v^{\nu=3} \zeta_v^{n_z} A(\alpha, \nu) R_\nu \quad (3.6)$$

dans laquelle α , représente une des trois directions cartésiennes et $A(\alpha, \nu)$, sont les poids pondérés associés aux différents modes évanescents. Ils sont déterminés à l'aide des cofacteurs de la matrice dynamique en volume D définie auparavant.

Le vecteur $|u\rangle$, décrivant les déplacements vibrationnels de tous les atomes d'une maille élémentaire de la zone considérée précédemment (voir figure 3. 3), peut se décomposer en deux parties : la première est notée par $|irr\rangle$, elle est constituée par les déplacements atomiques des trois sites irréductibles formant la région de la surface, c'est-à-dire, les atomes (A), (B), et (C). Quand à la seconde notée par $|rac\rangle$, elle est formée par les déplacements associés au site raccordé (D), ceci pour la base $|R\rangle$. Ainsi, on écrit :

$$|u\rangle = \begin{pmatrix} |irr\rangle \\ |rac\rangle \end{pmatrix} \quad (3.7)$$

avec

$$\dim|irr\rangle = (9 \times 1)$$

$$\dim|rac\rangle = (9 \times 1)$$

A partir de là, le raccordement des atomes peut être décrit à l'aide des expressions suivantes :

$$|u\rangle = \begin{pmatrix} |irr\rangle \\ |rac\rangle \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} I_d & 0 \\ 0 & R_1 \\ 0 & R_2 \\ 0 & R_3 \end{bmatrix} \begin{pmatrix} |irr\rangle \\ |R\rangle \end{pmatrix} \quad (3.8)$$

où I_d est une matrice identité de dimension (9×9) ; et R_1 , R_2 et R_3 sont des matrices (3×3) données par :

$$R_1 = \begin{bmatrix} \zeta_1^2 A(1,1) & \zeta_2^2 A(1,2) & \zeta_3^2 A(1,3) \\ \zeta_1^2 A(2,1) & \zeta_2^2 A(2,2) & \zeta_3^2 A(2,3) \\ \zeta_1^2 A(3,1) & \zeta_2^2 A(3,2) & \zeta_3^2 A(3,3) \end{bmatrix}$$

$$R_2 = \begin{bmatrix} \zeta_1^3 A(1,1) & \zeta_2^3 A(1,2) & \zeta_3^3 A(1,3) \\ \zeta_1^3 A(2,1) & \zeta_2^3 A(2,2) & \zeta_3^3 A(2,3) \\ \zeta_1^3 A(3,1) & \zeta_2^3 A(3,2) & \zeta_3^3 A(3,3) \end{bmatrix}$$

$$R_3 = \begin{bmatrix} \zeta_1^4 A(1,1) & \zeta_2^4 A(1,2) & \zeta_3^4 A(1,3) \\ \zeta_1^4 A(2,1) & \zeta_2^4 A(2,2) & \zeta_3^4 A(2,3) \\ \zeta_1^4 A(3,1) & \zeta_2^4 A(3,2) & \zeta_3^4 A(3,3) \end{bmatrix}$$

La matrice $M_R = \begin{bmatrix} I_d & 0 \\ 0 & R_1 \\ 0 & R_2 \\ 0 & R_3 \end{bmatrix}$ de dimension (18x12) est appelée matrice de raccordement. Le

système d'équation (3. 8) peut alors s'exprimer à l'aide de cette matrice comme suit :

$$|u\rangle = \begin{pmatrix} |irr\rangle \\ |rac\rangle \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} I_d & 0 \\ 0 & R_1 \\ 0 & R_2 \\ 0 & R_3 \end{bmatrix} \begin{pmatrix} |irr\rangle \\ |R\rangle \end{pmatrix} = M_R \begin{pmatrix} |irr\rangle \\ |R\rangle \end{pmatrix} \quad (3.9)$$

En utilisant cette relation, on peut réécrire le système d'équations (3. 5) ci-dessus de la manière suivante :

$$[M_d(12x18)] \cdot [M_R(18x12)] \begin{pmatrix} |irr\rangle \\ |R\rangle \end{pmatrix} = |0\rangle \quad (3.10)$$

Soit encore ;

$$[M_s(12x12)] \begin{pmatrix} |irr\rangle \\ |R\rangle \end{pmatrix} = |0\rangle \quad (3.11)$$

si on désigne par M_s le produit matriciel des deux matrices M_d et M_R .

Ceci, pour des valeurs des rapports de constantes de forces $\lambda_0, \lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \lambda_4$, et λ_5 , les modes propres de phonons de surface localisés au voisinage de la surface alliage métallique ordonnée Cu(100) – c(2x2) – Pd sont déterminés à l'aide de la relation de compatibilité suivante :

$$\det [M_s(12x12)] = 0 \quad (3.12)$$

b- Système se surface alliage Cu(100) – 2x1 – Pd

Les éléments matriciels de la matrice défaut M_d , correspondants à l'écriture des équations de mouvement, dans le cas de système de surface alliage métallique ordonnée Cu(100) – 2x1 – Pd, sont regroupés dans le tableau suivant :

avec :

$$d_1 = \Omega^2 - \lambda_1 - 2\lambda_4 - \lambda_3[2 - \cos(\varphi_x - \varphi_y)]$$

$$d_2 = -\lambda_1 + \lambda_3[1 - \cos(\varphi_x - \varphi_y)]$$

$$d_3 = (\lambda_1/2)[1 + \cos 2(\varphi_x + \varphi_y) - i \sin 2(\varphi_x + \varphi_y)] + \lambda_4[\cos(\varphi_x - \varphi_y) + i \sin(\varphi_x - \varphi_y)][1 + \cos 4\varphi_x - i \sin 4\varphi_x]$$

$$d_4 = (\lambda_1/2)[1 + \cos 2(\varphi_x + \varphi_y) - i \sin 2(\varphi_x + \varphi_y)]$$

$$d_5 = \lambda_3 \cos \varphi_x [\cos \varphi_y - i \sin \varphi_y]$$

$$d_6 = -\lambda_3 \sin \varphi_x [\sin \varphi_y + i \cos \varphi_y]$$

$$d_7 = (\lambda_1/2)[1 + \cos 2(\varphi_x + \varphi_y) - i \sin 2(\varphi_x + \varphi_y)] + \lambda_4[\cos(\varphi_y - \varphi_x) + i \sin(\varphi_y - \varphi_x)][1 + \cos 4\varphi_y - i \sin 4\varphi_y]$$

$$d_8 = (\lambda_3/2)[1 + \cos 2\varphi_y - i \sin 2\varphi_y]$$

$$d_9 = (\lambda_3/2)[\cos 2\varphi_y - 1 - i \sin 2\varphi_y]$$

$$d_{10} = \Omega^2 - \lambda_0 - 2\lambda_3$$

$$d_{11} = \lambda_0$$

$$d_{12} = (\lambda_1/2)[1 + \cos 2(\varphi_x + \varphi_y) + i \sin 2(\varphi_x + \varphi_y)] + \lambda_4[\cos(\varphi_y - \varphi_x) + i \sin(\varphi_y - \varphi_x)][1 + \cos 4\varphi_x + i \sin 4\varphi_x]$$

$$d_{13} = (\lambda_1/2)[1 + \cos 2(\varphi_x + \varphi_y) + i \sin 2(\varphi_x + \varphi_y)]$$

$$d_{14} = e \cdot \Omega^2 - \lambda_5[1 - \cos(\varphi_x - \varphi_y)] - 2(\lambda_1 + \lambda_4)$$

$$d_{15} = -\lambda_1 + \lambda_5[1 - \cos(\varphi_x - \varphi_y)]$$

$$d_{16} = (\lambda_1/2)[1 + \cos 2\varphi_x + i \sin 2\varphi_x]$$

$$d_{17} = (\lambda_1/2)[1 - \cos 2\varphi_x - i \sin 2\varphi_x]$$

$$d_{18} = (\lambda_1/2)[1 + \cos 2(\varphi_x + \varphi_y) + i \sin 2(\varphi_x + \varphi_y)] + \lambda_4[\cos(\varphi_x - \varphi_y) + i \sin(\varphi_x - \varphi_y)][1 + \cos 4\varphi_y + i \sin 4\varphi_y]$$

$$d_{19} = \lambda_1 \cos \varphi_y [\cos \varphi_x + i \sin \varphi_x]$$

$$d_{20} = \lambda_1 \sin \varphi_y [\sin \varphi_x - i \cos \varphi_x]$$

$$d_{21} = e \cdot \Omega^2 - (\lambda_2 + 2\lambda_1)$$

$$d_{22} = \lambda_2[\cos(\varphi_x + \varphi_y) + i \sin(\varphi_x + \varphi_y)]$$

$$d_{23} = (\lambda_3/2)[\cos(\varphi_y - \varphi_x) + i \sin(\varphi_y - \varphi_x)]$$

$$d_{24} = (\lambda_3/2)$$

$$d_{25} = \Omega^2 - \lambda_3 - 2\lambda_0(1 - \cos 2\varphi_x) - (3 - 2\cos\varphi_x \cos\varphi_y)$$

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

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

$$d_{28} = \sin\varphi_x[\sin\varphi_y - i.\cos\varphi_y]$$

$$d_{29} = (\lambda_1/2)$$

$$d_{30} = (\lambda_1/2)[\cos(\varphi_y - \varphi_x) + i.\sin(\varphi_y - \varphi_x)]$$

$$d_{31} = \Omega^2 - \lambda_1 - 2\lambda_0(1 - \cos 2\varphi_y) - (3 - 2\cos\varphi_x \cos\varphi_y)$$

$$d_{32} = (1/2)[1 + \cos 2\varphi_y + i.\sin 2\varphi_y]$$

$$d_{33} = (1/2)[1 - \cos 2\varphi_y - i.\sin 2\varphi_y]$$

$$d_{34} = \Omega^2 - (\lambda_0 + \lambda_1 + \lambda_3 + 2)$$

$$d_{35} = \cos\varphi_x(\cos\varphi_y - i.\sin\varphi_y)$$

$$d_{36} = \sin\varphi_x[\sin\varphi_y + i.\cos\varphi_y]$$

$$d_{37} = \Omega^2 - 2\lambda_0(1 - \cos 2\varphi_x) - 2.(2 - \cos\varphi_x \cos\varphi_y)$$

$$d_{38} = (1/2)[1 + \cos 2\varphi_y - i.\sin 2\varphi_y]$$

$$d_{39} = (1/2)[1 - \cos 2\varphi_y + i.\sin 2\varphi_y]$$

$$d_{40} = \Omega^2 - 2\lambda_0(1 - \cos 2\varphi_y) - 2(2 - \cos\varphi_x \cos\varphi_y)$$

$$d_{41} = \Omega^2 - 2(2 + \lambda_0)$$

et

$$e = M_{Pd}/M_{Cu}$$

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

Les éléments matriciels de la matrice défaut M_d , correspondants à l'écriture des équations de mouvement, dans le cas de système de surface alliage métallique ordonnée Cu(100) – (2x2) – Pd, sont regroupés dans le tableau suivant :

avec :

$$d_1 = \Omega^2 - \lambda_1 - 2\lambda_3 + (\lambda_3/2)[\cos(\varphi_x - \varphi_y) + i\sin(\varphi_x - \varphi_y)] - 2\lambda_5(1 - \cos 2\varphi_x)$$

$$d_2 = -\lambda_1 - (\lambda_3/2)[\cos(\varphi_x - \varphi_y) + i\sin(\varphi_x - \varphi_y) - 2]$$

$$d_3 = (\lambda_1/2)[1 + \cos 2(\varphi_x + \varphi_y) - i\sin 2(\varphi_x + \varphi_y)]$$

$$d_4 = (\lambda_3/2)$$

$$d_5 = \lambda_3 \cos \varphi_x [\cos \varphi_y - i \sin \varphi_y]$$

$$d_6 = -\lambda_3 \sin \varphi_x [\sin \varphi_y + i \cos \varphi_y]$$

$$d_7 = \Omega^2 - \lambda_1 - (\lambda_3/2)[4 - \cos(\varphi_x - \varphi_y) - i\sin(\varphi_x - \varphi_y)] - 2\lambda_5(1 - \cos 2\varphi_y)$$

$$d_8 = (\lambda_3/2)[1 + \cos 2\varphi_y - i \sin 2\varphi_y]$$

$$d_9 = (\lambda_3/2)[\cos 2\varphi_y - 1 - i \sin 2\varphi_y]$$

$$d_{10} = \Omega^2 - \lambda_0 - 2\lambda_3$$

$$d_{11} = \lambda_0$$

$$d_{12} = (\lambda_1/2)[1 + \cos 2\varphi_x + i \sin 2\varphi_x][1 + \cos 2\varphi_y + i \sin 2\varphi_y]$$

$$d_{13} = (\lambda_1/2)[-1 + \cos 2\varphi_x - i \sin 2\varphi_x][-1 + \cos 2\varphi_y + i \sin 2\varphi_y]$$

$$d_{14} = e \cdot \Omega^2 - 3\lambda_1 - 2\lambda_4$$

$$d_{15} = \lambda_4[1 + \cos 4\varphi_x + i \sin 4\varphi_x]$$

$$d_{16} = (\lambda_1/2)[1 + \cos 2\varphi_x + i \sin 2\varphi_x]$$

$$d_{17} = (\lambda_1/2)[1 - \cos 2\varphi_x - i \sin 2\varphi_x]$$

$$d_{18} = 2\lambda_4 \cos 2\varphi_y [\cos 2\varphi_x + i \sin 2\varphi_x]$$

$$d_{19} = \lambda_1 \cos \varphi_y [\cos \varphi_x + i \sin \varphi_x]$$

$$d_{20} = \lambda_1 \sin \varphi_y [\sin \varphi_x - i \cos \varphi_x]$$

$$d_{21} = e \cdot \Omega^2 - (\lambda_2 + 2\lambda_1)$$

$$d_{22} = \lambda_2 [\cos(\varphi_x + \varphi_y) + i \sin(\varphi_x + \varphi_y)]$$

$$d_{23} = (\lambda_3/2)[1 + \cos 2\varphi_x - i \sin 2\varphi_x][1 + \cos 2\varphi_y + i \sin 2\varphi_y]$$

$$d_{24} = (-\lambda_3/2)[1 - \cos 2\varphi_x + i \sin 2\varphi_x][1 - \cos 2\varphi_y - i \sin 2\varphi_y]$$

$$d_{25} = \lambda_4[1 + \cos 4\varphi_x - i \sin 4\varphi_x]$$

$$d_{26} = \Omega^2 - 3\lambda_3 - 2\lambda_4$$

$$d_{27} = (\lambda_3/2)[1 + \cos 2\varphi_x - i. \sin 2\varphi_x]$$

$$d_{28} = (\lambda_3/2)[-1 + \cos 2\varphi_x - i. \sin 2\varphi_x]$$

$$d_{29} = 2\lambda_4 \cos 2\varphi_y [\cos 2\varphi_x - i. \sin 2\varphi_x]$$

$$d_{30} = \lambda_3 \cos \varphi_y [\cos \varphi_x - i. \sin \varphi_x]$$

$$d_{31} = -\lambda_3 \sin \varphi_y [\sin \varphi_x + i. \cos \varphi_x]$$

$$d_{32} = \Omega^2 - \lambda_0 - 2\lambda_3$$

$$d_{33} = -\lambda_0 [\cos(\varphi_x - \varphi_y) + i. \sin(\varphi_y - \varphi_x)]$$

$$d_{34} = (\lambda_1/2)$$

$$d_{35} = \Omega^2 + 2\cos \varphi_x \cos \varphi_y - 2\lambda_0(1 - \cos 2\varphi_x) - (1/2)(\lambda_1 + \lambda_3) - 3$$

$$d_{36} = -2\sin \varphi_x \sin \varphi_y$$

$$d_{37} = -(1/2)(\lambda_1 - \lambda_3)$$

$$d_{38} = \cos \varphi_x [\cos \varphi_y + i. \sin \varphi_y]$$

$$d_{39} = \sin \varphi_x [\sin \varphi_y - i. \cos \varphi_y]$$

$$d_{40} = (\lambda_3/2)[1 + \cos 2\varphi_y + i. \sin 2\varphi_y]$$

$$d_{41} = (\lambda_3/2)[-1 + \cos 2\varphi_y + i. \sin 2\varphi_y]$$

$$d_{42} = \Omega^2 + 2\cos \varphi_x \cos \varphi_y - 2\lambda_0(1 - \cos 2\varphi_y) - \lambda_3 - 3$$

$$d_{43} = (1/2)[1 + \cos 2\varphi_y + i. \sin 2\varphi_y]$$

$$d_{44} = (1/2)[1 - \cos 2\varphi_y - i. \sin 2\varphi_y]$$

$$d_{45} = \Omega^2 - [2 + \lambda_0 + (\lambda_1/2) + 3(\lambda_3/2)]$$

$$d_{46} = \cos \varphi_x [\cos \varphi_y - i. \sin \varphi_y]$$

$$d_{47} = \sin \varphi_x [\sin \varphi_y + i. \cos \varphi_y]$$

$$d_{48} = \Omega^2 + 2[\cos \varphi_x \cos \varphi_y - \lambda_0(1 - \cos 2\varphi_x) - 2]$$

$$d_{49} = (1/2)[1 + \cos 2\varphi_y - i. \sin 2\varphi_y]$$

$$d_{50} = (1/2)[1 - \cos 2\varphi_y + i. \sin 2\varphi_y]$$

$$d_{51} = \Omega^2 + 2[\cos \varphi_x \cos \varphi_y - \lambda_0(1 - \cos 2\varphi_y) - 2]$$

$$d_{52} = \Omega^2 - 2(2 + \lambda_0)$$

$$\text{et } e = M_{Pd}/M_{Cu}$$

3.4 Discussion et interprétation des résultats numériques

3.4.1 Propriétés vibrationnelles 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. Expérimentalement, la relation de dispersion des phonons peut être obtenue grâce à des mesures de diffusion inélastique de neutrons. En considérant que les variations d'énergie et de vecteur d'onde d'un neutron lorsqu'il interagit avec un cristal sont dues à l'émission ou à l'absorption de phonons, la mesure de l'énergie des neutrons et de leurs angles de diffusion, après leur interaction, permet d'extraire des informations sur la relation de dispersion des phonons.

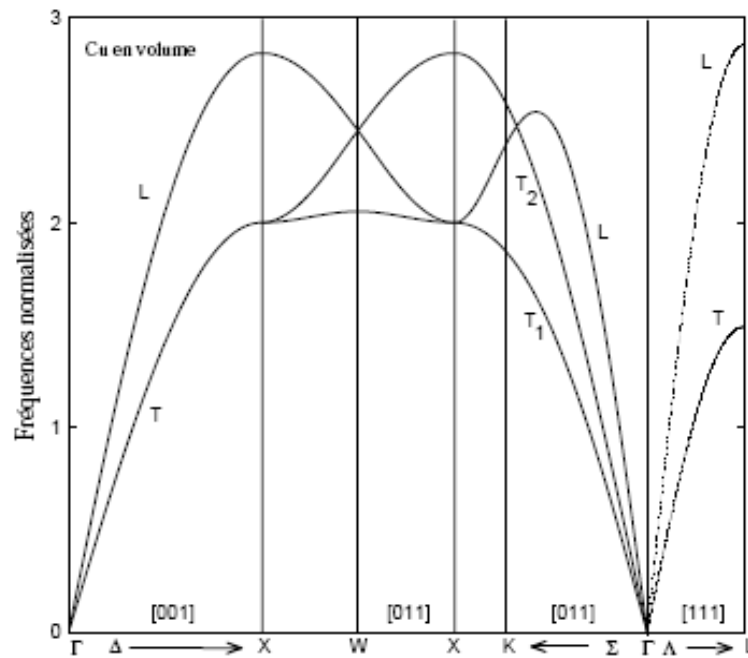


Fig. 3.4 : Courbe de dispersion des phonons en volume d'un cristal de cuivre cubique à faces centrées, suivant les directions de hautes symétries.

Sur la figure 3.4, ci-dessus, 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 deux dimensionnelle.

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 dégénère 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 (indiquée par T_1 et T_2). L'ensemble des vibrations est décrit pour des vecteur d'onde de la première zone de Brillouin, il ya donc N modes propres par branche, où N est le nombre d'atomes formant le cristal de cuivre.

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.* et ceux de *C. Barreteau et al.* [14, 15].

3. 4. 2 Vibrations des surfaces alliage ordonnées Pd/ Cu (100)

Les courbes de dispersion des phonons de surface calculées pour les trois systèmes de surfaces alliages ordonnées, Cu(100) – c(2x2) – Pd, Cu(100) – 2x1 – Pd, et Cu(100) – 2x2 – Pd, suivant les directions de hautes symétries de la partie irréductible dans la première zone de Brillouin, sont représentées sur les figures 3. 5, 3. 6, et 3. 7, respectivement, (les modes de surface sont dénotés par des lignes continues). Il en découle des figures que plusieurs modes de vibration localisés apparaissent au voisinage des systèmes de surfaces alliages indiqués, et cela le long des trois directions de hautes symétrie $\overline{\Gamma X}$, \overline{XM} et $\overline{M\Gamma}$. Notons que la densité de modes dépend fortement de la structure de surface correspondante.

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

Le système de surface alliage métallique ordonnée, Cu (100) – c(2x2) – Pd, est le plus simple des systèmes de surfaces proposés pour l'étude dans ce chapitre. L'étude structurale de ce système a été analysée, précédemment, par différents groupes, en utilisant plusieurs techniques dont on citera "Embedded-Atom Method (EAM)" [7, 40]. Dans ces références, on observe un effet de rippling (relaxation périodique normal à la surface) très léger des atomes de palladium dans la première couche atomique, avec une valeur de moins de 0.05 Å par rapport à la distance 1.807 Å séparant les couches atomiques de cuivre en surface. Comme la valeur est assez petite, la structure de la couche extérieure du mélange de

Cu – Pd s'avère être presque planaire. D'ailleurs, c'est pour cette raison que nous avons considéré des superstructures sans effets de relaxation ou de reconstruction comme nous l'avons déjà précisé précédemment.

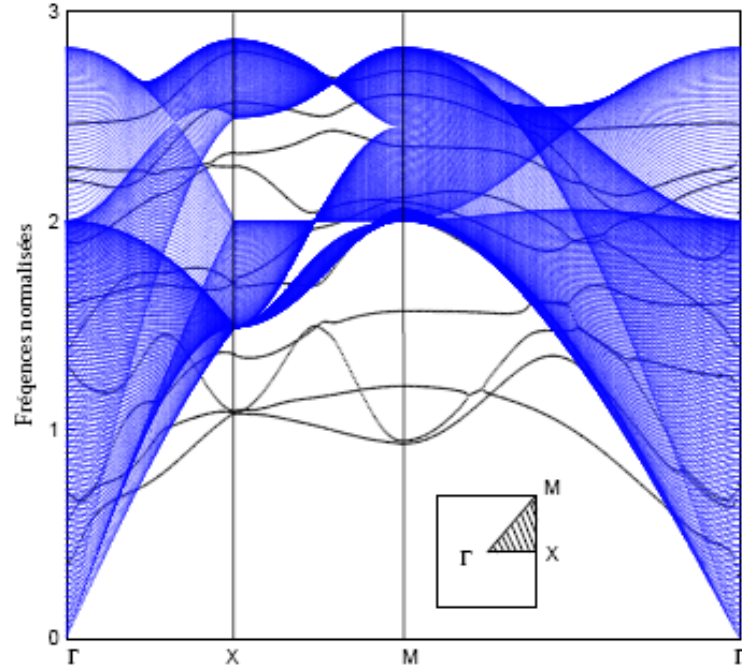


Fig. 3. 5 : Courbes de dispersion des phonons de surface calculées pour le système de surface alliage ordonné Cu(100) – c(2 × 2) – Pd avec la bande des phonons en volume. Les phonons de surface sont indiqués par des lignes noires continues.

Les modes de phonons de surface correspondant au système de surface alliage ordonné, Cu (100) – c(2x2) – Pd, sont donnés sur la figure 3. 5 ci-dessus. Ils constituent, d'une manière générale, une configuration plus importante de phonons de surface et de résonances le long des trois directions de hauts symétries $\overline{\Gamma X}$, \overline{XM} , et $\overline{M\Gamma}$, par rapport à ceux observés pour la surface propre Cu(100) [14]. Par ailleurs, nous remarquons que nos résultats, présentés ici pour cette surface alliage, diffèrent de ceux donnés par *Sklyadneva et al.* [40], qui montrent pour le même domaine dans la première zone de Brillouin (dans leurs figure 2), un plus petit nombre de modes de surface, et un seul gap en volume qui est différent du gap correspondant rapporté largement pour les courbes de dispersion des phonons en volume d'un cristal de cuivre, comme, par exemple, dans les résultats de *Heid et al.* et ceux de *Nelson et al.* [14, 41].

Par ailleurs, nos résultats montrent quatre branches de phonons de surface de faibles énergies au dessous de la bande des phonons du volume, qui deviennent des résonances de surface pour des petits vecteurs d'onde $\mathbf{q} = (q_x, q_y)$. Nos résultats détaillent aussi cinq autres

branches de phonons de surface d'énergies plus élevées dans les deux régions de gap du volume, par rapport seulement à un seul mode dans les résultats de *Sklyadneva et al.* [40]. A présent, nous n'avons pas une explication directe pour cette différence, mais nous estimons que celle-ci est due au fait que la surface alliage engendre une complexité suffisante en termes de taille de sa cellule élémentaire représentative, et aussi aux interactions, induites par les atomes d'alliage.

b- Cas du système de surface alliage ordonnée Cu(100) – 2x1 – Pd

Contrairement, au système de surface alliage Cu(100) – c(2x2) – Pd présenté au dessus, les modes de surface pour la surface alliage, Cu(100) – 2x1 – Pd, sont calculés ici pour la première fois à nos connaissances. Sur la figure 3. 6 ci-dessous, nous présentons les résultats de nos calculs pour les phonons de surface et les résonnances pour ce système. Les états de phonons de surface sont dénotés par des lignes noires continues.

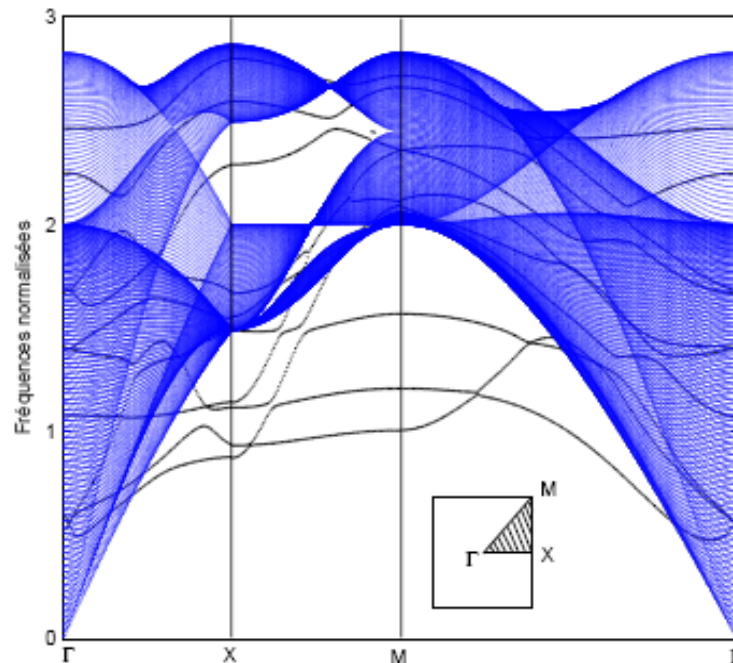


Fig. 3. 6 : Courbes de dispersion des phonons de surface calculées pour la surface alliage ordonnée Cu(100) – 2 × 1 – Pd avec la bande des phonons en volume. Les phonons de surface sont indiqués par des lignes noires continues.

Comme on peut le constater, ces modes constituent une configuration significativement importante s'étalant à travers la bande de phonons en volume. On peut observer au dessous de la bande des phonons en volume, respectivement quatre, cinq et trois branches de phonons de surface de faibles énergies le long des trois directions de symétries $\overline{\Gamma X}$, \overline{XM} , et $\overline{M\Gamma}$.

Cependant, nos résultats détaillent un nombre de branches de phonons localisées à des énergies plus élevées dans les deux régions de gaps du volume moins important (4 branches), par rapport à celui obtenu pour les deux autres systèmes de surfaces alliages Cu(100) – c(2x2) – Pd, et Cu(100) – 2x2 – Pd (voir les figures 3. 5, et 3. 6, respectivement).

c- Surface alliage ordonnée Cu(100) – 2x2 – Pd

Sur la figure 3. 7, ci-après, nous avons calculé les phonons de surface ainsi que les résonnances pour le système de surface alliage métallique ordonnée Cu(100) – 2x2 – Pd. Les résultats montrent au dessous de la bande des phonons en volume trois, six, et six branches de phonons de surface à faibles énergies, le long des trois directions de hautes symétries $\overline{\Gamma X}$, \overline{XM} , et $\overline{M\Gamma}$, respectivement. Comme, on peut observer aussi trois branches de phonons de surface dans la région du gap de volume supérieur, et trois autres dans la région de gap inférieure.

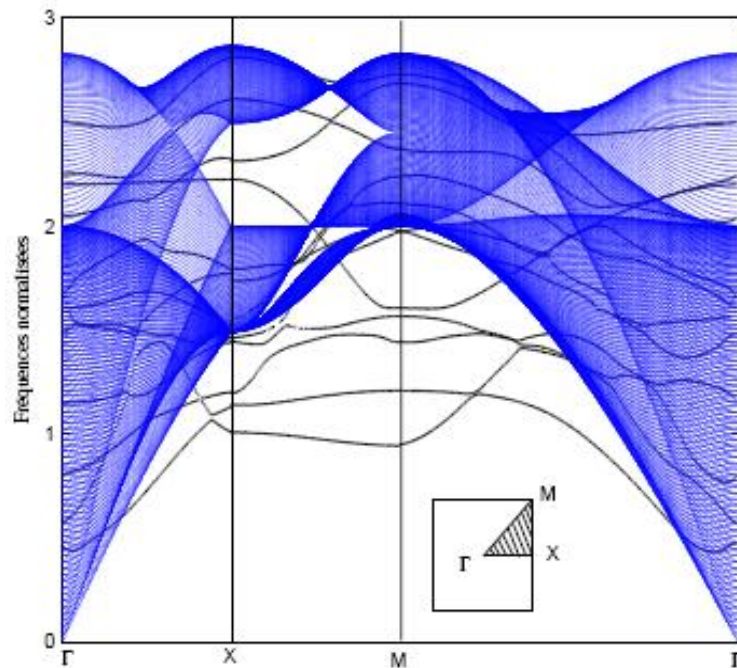


Fig. 3. 7 : Courbes de dispersion des phonons de surface calculées pour la surface alliage ordonnée Cu(100) – 2 × 2 – Pd avec la bande des phonons en volume. Les phonons de surface sont indiqués par des lignes noires continues.

Par ailleurs, en comparant les courbes de dispersion des modes de surface, calculés pour les trois systèmes de surfaces alliages considérés, nous pouvons noter que le

nombre de branches de phonons de surface dans le cas du système de surface alliage, $\text{Cu}(100) - 2 \times 2 - \text{Pd}$, est plus grand que celui obtenu dans chacun des deux autres systèmes de surface, à savoir $\text{Cu}(100) - c(2 \times 2) - \text{Pd}$, et $\text{Cu}(100) - 2 \times 1 - \text{Pd}$. La raison est certainement due au fait que la cellule élémentaire en surface pour le système de surface alliage, $\text{Cu}(100) - 2 \times 2 - \text{Pd}$, contient plus d'atomes, (deux atomes de cuivre et un seul atome de palladium), que celle correspondante dans les deux autres systèmes de surface alliage (voir un seul atome de cuivre et un seul atome de palladium).

3. 4. 3 Spectres des densités d'états vibrationnelles

Le calcul individuel des densités d'états vibrationnelles locales (LDOS) sont particulièrement importants et utiles, du fait qu'elles sont des signatures locales caractéristiques pour les systèmes de surfaces alliages que nous avons étudié. En effet, elles permettent le calcul de toutes les quantités thermodynamique pour ces systèmes d'intérêt à partir de la fonction de partition dans l'approximation harmonique de la dynamique du réseau. La quantité principale d'intérêt à cet égard comme on l'a déjà signalé au chapitre 2 est la contribution vibrationnelle à l'énergie libre F , donné par la définition standard $F = U - TS$, où U est l'énergie interne, S l'entropie du système, et T la température absolue.

Les densités d'états vibrationnelles locales (LDOS) sont calculées, numériquement par site atomique, dans les deux couches atomiques externes, en utilisant le formalisme des fonctions de *Green* dans l'espace réel basé sur l'équation (2. 17), que nous avons donné précédemment au chapitre 2. Les LDOS sont normalisées et données en fonction de la fréquence normalisée Ω dans la première zone de Brillouin.

Nous présentons les densités d'états vibrationnelles locales pour les sites atomiques de Cu et de Pd dans les deux couches atomiques externes des systèmes de surfaces alliages métalliques ordonnées Pd/Cu(100). Nous avons identifié ces sites comme suit : Cu couche 1, Pd couche 2, et Cu couche 2. Noter que les densités d'états vibrationnelles locales pour des sites atomiques de Cu, se trouvant sur des couches atomiques plus profondes, à l'intérieur du cristal peuvent être aussi calculées, mais elles ne sont pas présentées ici dans nos résultats.

Les figures 3. 8, 3. 9, et 3. 10 qui viennent, présentent respectivement nos résultats des densités d'états vibrationnelles locales obtenues, pour les trois systèmes de surfaces alliages considérés, à savoir $\text{Cu}(100) - c(2 \times 2) - \text{Pd}$, $\text{Cu}(100) - 2 \times 1 - \text{Pd}$, et $\text{Cu}(100) - 2 \times 2 - \text{Pd}$.

Sur chacune de ces figures, nous avons présenté également (en pointillés) les spectres des densités d'états vibrationnelles des sites atomiques équivalents de cuivre pour la surface propre Cu(100) dans une même échelle, pour qu'on puisse faire une comparaison avec.

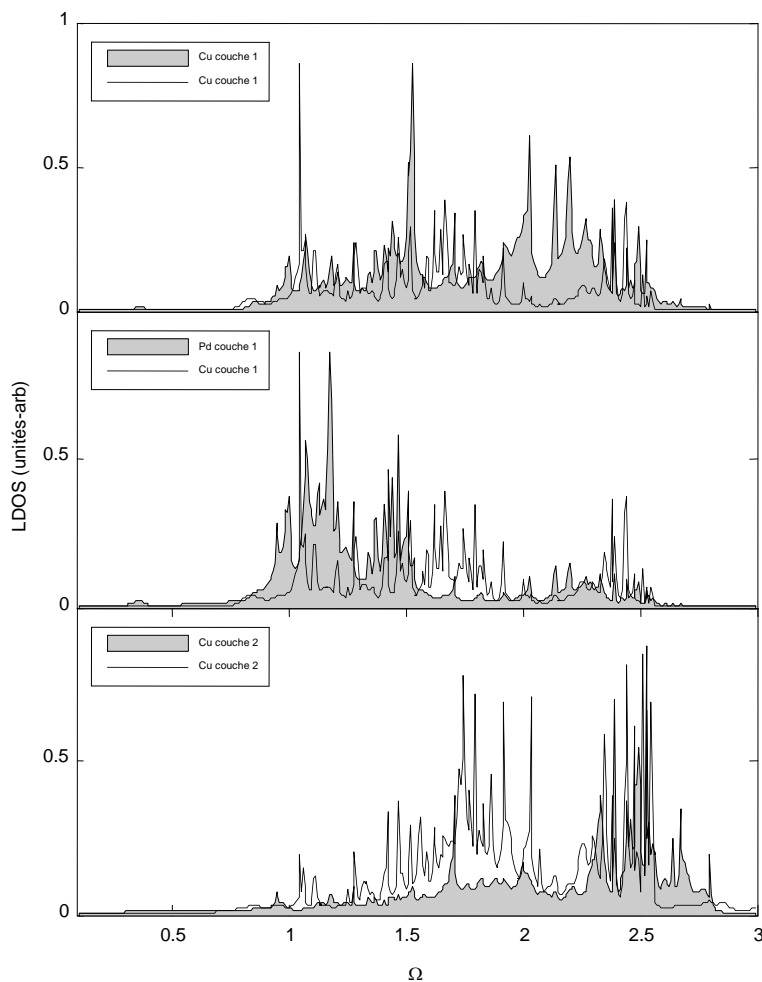


Fig. 3. 8 : Densité d'états vibrationnelle (LDOS) des sites atomiques de Cu et Pd, dans les deux couches atomiques externes pour le système de surface alliage Cu(100) – c(2x2) – Pd. Le spectre discontinu représente la densité d'états des sites atomiques équivalents de Cu pour une surface propre Cu(100).

La première observation qu'on peut noter concerne les différences importantes entre l'allure des spectres des densités d'états vibrationnelles locales, des sites atomiques des couches 1 et 2 en frontière des surfaces alliages, Pd/Cu(100), en comparaison à celle (en pointillés) des même sites dans le système de surface propre Cu(100). Le transfert de charge électronique, entre les atomes de palladium et les atomes de cuivre pour les trois systèmes de surfaces

alliages considérés, modifié profondément leurs énergies potentielles et en conséquence les propriétés élastiques respectivement dans leurs surfaces extérieures.

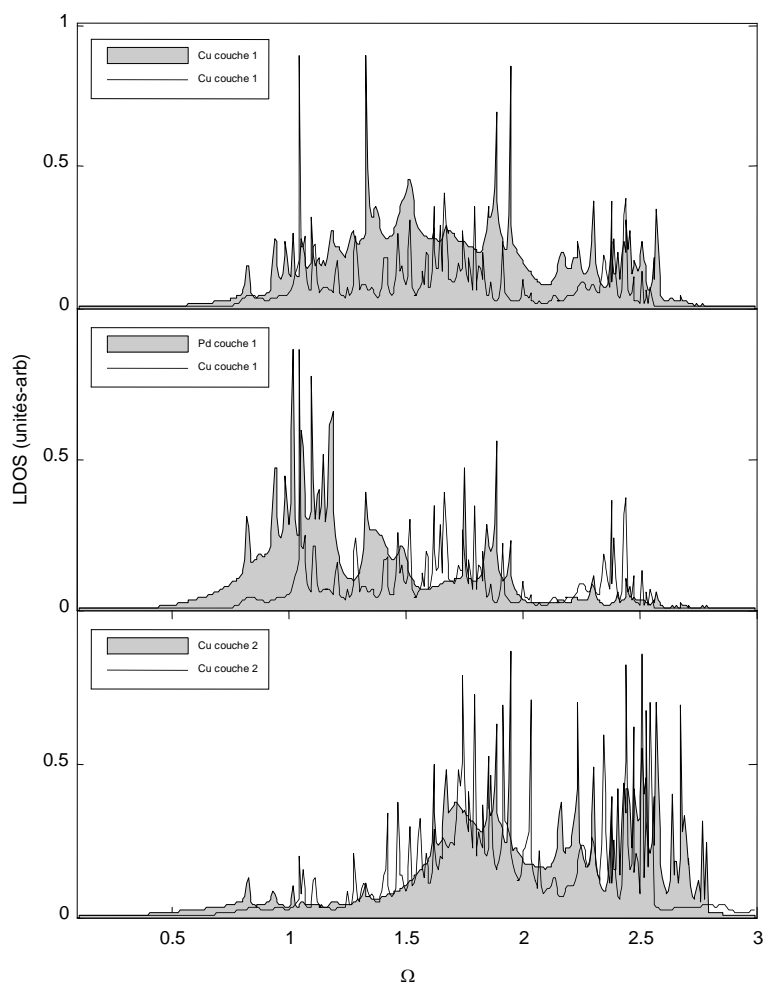


Fig. 3. 9 : Densité d'états vibrationnelle (LDOS) des sites atomiques de Cu et Pd dans les deux couches atomiques externes pour le système de surface alliage Cu(100) – 2x1 – Pd. Le spectre discontinu représente la densité d'états des sites atomiques équivalents de Cu pour la surface propre Cu(100).

De plus, on observe différents changements dans les spectres des densités d'états vibrationnelles locales (LDOS) des sites atomiques de Pd et de Cu dans la première couche atomique des surfaces alliages, Pd/Cu(100), comparée aux LDOS des sites atomiques équivalents dans le système de surface propre Cu(100). Par ailleurs, les spectres LDOS des sites de Pd dans la première couche atomiques présentent, pour chacun des trois systèmes de surfaces alliages considérés, des caractéristiques spectrales importantes aux basses fréquences; cependant ceux des sites de Cu dans la première couche présentent contrairement des caractéristiques spectrales importantes pour les hautes fréquences. Ces changements

différentiels respectifs sont raisonnables, à prévoir sous l'influence des mêmes matrices de constantes de forces, comme la masse atomique de l'atome de Cu est plus petite que celle de l'atome Pd. Cette analyse s'applique également aux changements dans les spectres LDOS des sites atomiques de Cu dans la deuxième couche avec et sans alliage de Pd dans la surface propre Cu(100), comme on peut le voir à partir des premières principales valeurs des constantes de force dans le tableau 3. 1.

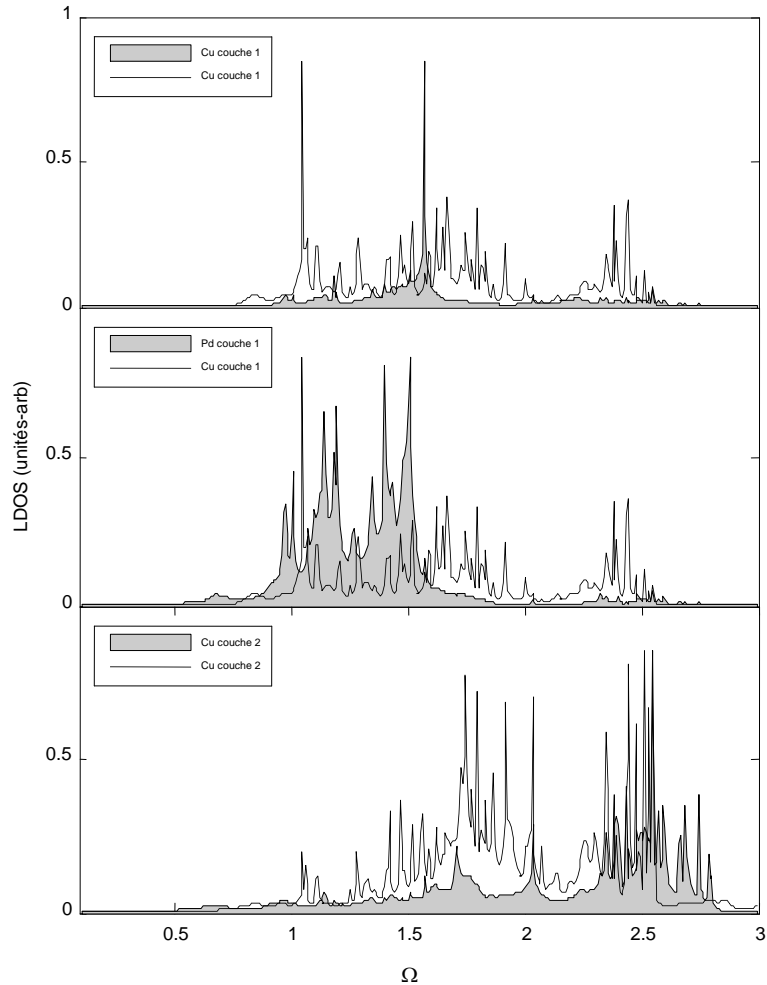


Fig. 3. 10 : Densité d'états vibrationnelle (LDOS) des sites atomiques de Cu et Pd dans les deux couches atomiques externes pour le système de surface alliage Cu(100) – 2x2 – Pd. Le spectre discontinu représente la densité d'états des sites atomiques équivalents de Cu pour la surface propre Cu(100).

En outre, les spectres LDOS des sites atomiques de Cu dans la deuxième couche atomique pour les deux systèmes de surfaces alliages, Cu(100) – c(2x2) – Pd et Cu(100) – 2x2 – Pd, présentent des similitudes significatives dans leurs caractéristiques spectrales. En effet, ces deux spectres sont loin d'être comparable au spectre des densités d'états vibrationnelles de volume, cependant nous observons 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 alliage Cu(100) – 2x1 – Pd.

3.5 Conclusion

En conclusion, nos résultats numériques, présentés ici dans ce chapitre, ont montré l'apparition de nouvelles branches de phonons de surface pour les trois systèmes de surfaces alliages métalliques étudiés, en comparaison avec le système de surface propre Cu(100). Les caractéristiques des branches de phonons de surface, et des densités d'états vibrationnelles locales, dépendent fortement de l'ordre structurel des atomes dans ces surfaces alliages, de la concentration atomiques de l'adsorbat ainsi que de leurs propriétés élastiques. En effet, les résultats obtenus détaillent plus de branches de phonons de surface dans le cas du système de surface alliage ordonnée Cu (100) – 2x2 – Pd que dans le cas des deux autres systèmes de surfaces alliage à savoir, le Cu (100) – c(2x2) – Pd et Cu (100) – 2x1 – Pd .

Références

- [1] D. P. Woodruff editor, *The Chemical Physics of Solid Surfaces* Vol. **10**, *Surface Alloys and Alloy Surface*, Elsevier (2002).
- [2] E. Bussmann, J. Sun, K. Pohland G. L. Kellogg, *J. Phys.: Conds. Matt.* **21**, 314016 (2009).
- [3] J. Tersoff, *Phys. Rev. Letts.* **74**, 434 (1995).
- [4] M. Valden, J. Aaltonen, M. Pessa, M. Gleeson, C.J. Barnes, *Chem. Phys. Letts.* **228**, 519 (1994).
- [5] S. H. Lu, Z. Q. Wang, S. C. Wu, C. K. C. Lok, J. Quinn, Y. S. Li, D. Tian, F. Jona, and P. M. Marcus, *Phys. Rev. B.* **37**, 4297 (1988).
- [6] T. D. Pope, G. W. Anderson, K. Griffith, P. R. Norton, and G. W. Graham, *Phys. Rev. B.* **44**, 11518 (1991).
- [7] L. Li, K. Xun, Y-m Zhou, D-s Wang, and S-c Wu, *Phys. Rev. B.* **71**, 075406 (2005).
- [8] C. Engdahl, P. Stoltze, K. W. Jacobsen, and J. K. Nørskov, *Phys. Rev. Letts.* **71**, 434 (1993).
- [9] U. Bard, *Rep. Prog. Phys.* **57**, 939 (1994).
- [10] J. Dalmas, H. Oughaddou, C. Léandri, J-M. Gay, G. Le Lay, G. Trégliia, B. Aufray, O. Bunk, and R. L. Johnson, *Phys. Rev. B.* **72**, 155424 (2005).
- [11] A. Bailly, thèse de doctorat, (2006).
- [12] A. de Siervo, E. A. Soares, R. Landers, T. A. Fazan, J. Morais, and G. G. Kleiman, *surf. Sci.* **504**, 215 (2002).
- [13] R.F. Wallis, *Surface Sci.* **2**, 146 (1964).
- [14] J. S. Nelson, E. C. Sowa and M. S. Daw, *Phy. Rev. Lett.* **61**, 1977 (1988).

- [15] C. Barreteau, F. Raouafi, M. C. Desjonqueres and D. Spanjaard, *Surf. Sci.* **519**,15 (2002).
- [16] M. A. Ortigoza, R. Heid, K.-P. Bohnen and T. S. Rahman, *Phys. Rev. B.* **79**, 125432 (2009).
- [17] J. P. Toennies, *Experimental determination of surface phonons by helium atom and electron energy loss spectroscopy*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (1991).
- [18] G. Benedek, J. Ellis, A. Reichmuth, P. Ruggerone, H. Schief and J. P. Toennies, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 2951 (1992).
- [19] Y. Chen, S. Y. Tong, K. P. Bohnen, T. Rodach and K. M. Ho, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 603 (1993).
- [20] S. D. Borisova, S. V. Eremeev, G. G. Rusina, V. S. Stepanyuk, P. Bruno and E. V. Chulkov, *Phys. Rev. B.* **78**, 075428 (2008).
- [21] J. P. Reilly, C. J. Barnes, N. J. Price, R. A. Bennett, S. Poulston, P. Stone and M. Bowker, *J. Phys. Chem. B.* **103**,6521(1999).
- [22] A. De Siervo, E. A. Soares, R. Landers and G. G. Kleiman, *Phys. Rev. B.* **71**, 115417(2005).
- [23] R. Paniago, A. de Siervo, E. A. Soares, H.-D. Pfannes, R. Landers, *Surf. Sci.* **560**, 27 (2004).
- [24] S. V. Eremeev, G. G. Rusina, E. V. Chulkov, *Surf. Sci.* **601**, 3640 (2007).
- [25] D. Spišák and J. Hafner, *Phys. Rev. B* **67**, 235403 (2003).
- [26] H. L. Meyerheim, E. Soyka and J. Kirschner, *Phys. Rev. B.* **74**, 085405 (2006).
- [27] Y. Lu, M. Przybylski, W. H. Wang, L. Yan, Y. Shi, J. Barthel, and J. Kirschner, *Jour of App Phys.* **101**, 103901 (2007).
- [28] R. Tétot, J. Kudrnovsky, A. Pasturel, V. Drchal and P. Weinberger, *Phys. Rev. B.* **51**, 17910 (1995).
- [29] T. D. Pope, M. Vos, H.T. Tang, K. Griffiths, I.V. Mitchell, P.R. Norton, W. Liu, Y.S. Li, K.A.R. Mitchell, Z.J. Tian, J.E. Black, *Surf. Sci.* **337**, 79 (1995).
- [30] P. W. Murray, I. Stensgaard, E. Lægsgaard, and F. Besenbacher, *Surf. Sci.* **365**, 591 (1996).
- [31] J. B. Hannon, H. Ibach, and P. Stoltze, *Surf. Sci.* **355**, 63 (1996).
- [32] A. R. Koymen, K. H. Lee, G. Yang, K. O. Jensen, and A. H. Weiss, *Phys. Rev. B* **48**, 2020 (1993).
- [33] J. B. Hannon, H. Ibach, and P. Stoltze, *Surf. Sci.* **355**, 63 (1996).
- [34] J. Sun, J. B. Hannon, G. L. Kellogg, and K. Pohl, *Phys. Rev. B.* **76**, 205414 (2007).
- [35] J. Szeftel, A. Khater, F. Mila, S. d'Addato and N. Auby, *J. Phys.C : Solide state Phys.* **21**, 2113 (1988).
- [36] Y. Pennec, O. Rafil, and A. Khater, *Journal of Electron spectroscopy and Related Phenomena*, **64/65**, 777 (1993).
- [37] M. Abou. Ghantous and A. Khater, *Eur. Phys. J. B* **12**, 335 (1999).
- [38] A. Khater, M. Abou Ghantous, *Surface Science.* **498**, 97 (2002).
- [39] E.J. Wu, G. Ceder, and A. van de Walle, *Phys. Rev. B.* **67**, 134103 (2003).
- [40] I. Y. Sklyadneva, G. G. Rusina and E. V. Chulkov, *Phys. Rev. B.* **68**, 045413 (2003).
- [41] R. Heid, and K.-P. Bohnen, editor: A.A. Maradudin, *Phys. Reports.* **387**, 151 (2003).

Chapitre 4

Stabilité et propriétés vibrationnelles de la surface alliage ordonnée Cu(110)- 2x1 -Pd

4.1 Introduction

Durant la dernière décennie, Il y a eu un intérêt considérable dans les études théoriques et expérimentales portant sur la stabilité et la dynamique des surfaces alliages ordonnées et désordonnées [1-6]. En fait, l'étude de ces surfaces est motivée par leurs grandes utilisations dans de nombreuses applications, dans différents secteurs de la technologie, comme par exemple dans la recherche de nouveaux catalyseurs et détecteurs, la recherche de surfaces de protection contre la corrosion, etc. [7, 8].

Des investigations, sur des structures de surfaces alliages, peuvent être obtenues en déposant un métal sur une surface monocristalline bien définie d'un autre métal. Quand et lorsque les deux métaux se dissolvent, durant un temps de chauffage et de recuit bien approprié, nous obtiendrons les différents formes de surfaces alliages des deux métaux [9]. La synthèse et la caractérisation des couches bimétalliques extérieures et des surfaces alliages bien définies, dans des conditions de vide très poussé, ont été rendues faisables grâce au développement de nouvelles techniques fiables pour la caractérisation des surfaces [10].

Parmi les combinaisons bimétalliques importantes figurent celles qui contiennent le palladium. En effet, celles-ci sont particulièrement attractives dans des applications catalytiques. Des couches minces de palladium déposées sur la surface (110) de Ni montrent

une meilleure activité catalytique pour la réaction d'hydrogénation de butadiène, que celle obtenue en utilisant une pure surface (110) de palladium [11,12]. D'autre part, les combinaisons du palladium avec du Cu ont donné un catalyseur commercial utilisé pour des réactions d'hydrogénation [13].

Par ailleurs, les substrats de Cu(100) ont suscité beaucoup d'attention et indiquent la formation de la surface alliage $c(2 \times 2)\text{Cu} - \text{Pd}$, lors du dépôt d'une monocouche de palladium à 300 K via la substitution des adatoms de palladium, dans la couche extérieure du cuivre substrat [14-16]. Cependant, pour les surfaces (110), moins de travaux ont été effectués du fait que le dépôt d'atomes de palladium sur cette surface mène à un mécanisme de croissance plus compliqué [17]. La microscopie électronique à effet tunnel (STM) est prouvée comme un outil puissant, pour étudier les mécanismes de croissance ainsi que la morphologie des surfaces après le dépôt [18,19].

En outre, l'existence de telles surfaces joue un rôle important dans les processus catalytiques ainsi que la croissance cristalline, puisque les défauts structuraux s'avèrent être des sites d'activité chimique et être préférentielle pour l'adsorption, par différents atomes et molécules qui, selon les conditions, peuvent accélérer ou retarder les réactions ayant lieu sur la surface. Dans le but de comprendre le transport énergétique dans ces processus, il est important de connaître la structure des modes de vibrations en surface. Cela a motivé le présent travail, qui vise à calculer les propriétés vibrationnelles de la surface alliage métallique ordonnée, $\text{Cu}(110) - 2 \times 1 - \text{Pd}$, qui est obtenue par le dépôt de différentes concentrations d'atomes de palladium sur la surface (110) d'un substrat de Cuivre.

A l'état actuel, les propriétés vibrationnelles du système de surface alliage métallique Pd/Cu(110) n'ont pas été étudiées. En effet, la plupart des travaux présentés sont concentrés sur des surfaces (110) de cuivre pure et des surfaces isostructurelles; comme par exemple le cas des deux surfaces Ag(110) et Ni(110) [20-24]. Dans ce chapitre, nous nous intéressons aux calculs des propriétés vibrationnelles au niveau de la surface alliage métallique ordonnée $\text{Cu}(110) - 2 \times 1 - \text{Pd}$. Après une description structurale des deux systèmes de surface $\text{Cu}(110)$ et $\text{Cu}(110) - 2 \times 1 - \text{Pd}$, nous allons appliquer la méthode de raccordement pour calculer les états de phonons de surface ainsi que les densités d'états vibrationnelles locales correspondantes. Nous présentons et nous discutons à la fin de ce chapitre les différents résultats numériques obtenus.

4. 2 Stabilité et description structurale du système de surface

alliage ordonnée Cu(110) – (2x1) – Pd

4. 2. 1 Le système de surface propre Cu(110)

Sur la figure 4. 1, ci-dessous, sont représentés la cellule unitaire correspondante à la surface (110) du cuivre ainsi que la première zone de Brillouin de l'espace réciproque correspondant. Également indiqués sur la figure, les points de haut-symétrie Γ , X, Y et S suivant la notation utilisée généralement.

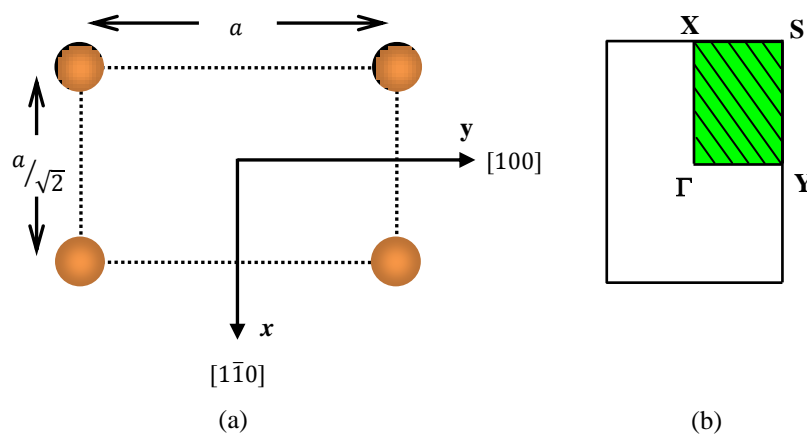


Fig. 4. 1 : En (a) La cellule élémentaire de la face (110) d'une structure cfc et en (b) la première zone de Brillouin du réseau réciproque correspondant y compris la notation des points de haut symétrie.

La cellule unitaire (1x1) de la surface propre Cu(110) est engendrée, par deux vecteurs orthogonaux de longueurs $a/\sqrt{2}$ suivant la direction $[1\bar{1}0]$ et a suivant la direction $[001]$. Dans ce qui suit, nous avons choisi les trois directions cartésiennes x , y et z selon les directions cristallines $[1\bar{1}0]$, $[001]$, et $[110]$, respectivement.

4. 2. 2 Le système de surface alliage ordonné Cu(110) – 2x1 – Pd

Pour le système de surface Pd/Cu(110), on constate que le dépôt du palladium sur la surface (110) du cuivre ne mène pas à une croissance épitaxiale du palladium mais plutôt à un mécanisme de croissance plus compliqué [25]. En effet, le métal de palladium déposé préfère être dans la deuxième couche atomique que d'en être sur la surface extérieure mais être recouvert par une couche atomique du métal de cuivre substrat, cela est dû essentiellement au fait que l'énergie de surface du cuivre est inférieure à celle du palladium

(1.934 J m^{-2} pour Cu, et 2.043 J m^{-2} pour Pd). Dans ce cas, nous sommes en présence de deux types de surfaces (110) différentes : une pure couche de Cu(110) en surface extérieure et une couche d'alliage ordonnée de Cu (110) – (2x1) – Pd comme deuxième couche, avec des chaînes de Pd – Cu, le long de la direction cristalline $[1\bar{1}0]$ (voir la figure 4. 2) [26-28].

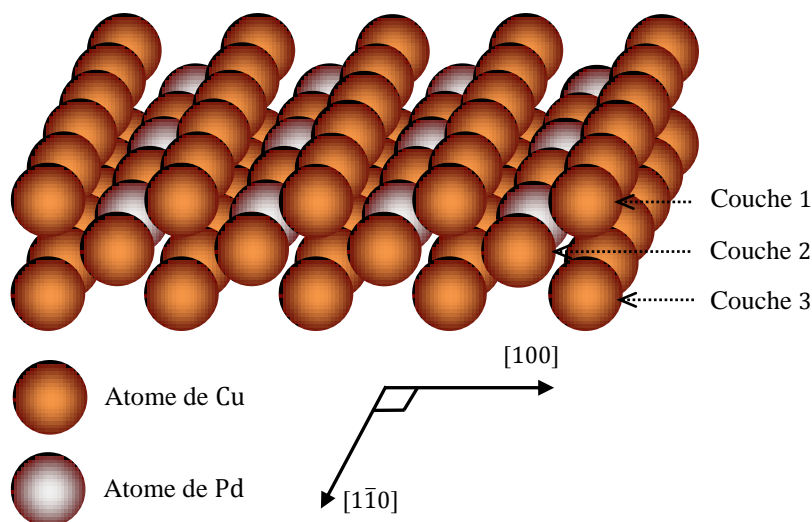


Fig. 4. 2 : Modèle schématique de la surface alliage ordonnée Cu (110) – (2x1) – Pd, obtenue par le dépôt du métal de palladium sur une surface (110) d'un substrat de cuivre.

Il s'avère que la subsurface, Cu(110) – 2x1 – Pd, en deuxième couche recouverte par une monocouche de cuivre, est la structure la plus stable à des concentrations de palladium plus élevées. En effet, les chaînes de Cu – Pd (2x1) qui se forment à des faibles concentrations ($\theta_{\text{Pd}} = 0.17 \text{ ML}$) restent non recouvertes, ceci est dû à la nécessité de formation d'atomes de cuivre de grande énergie au bord, sous forme d'îlots à deux dimensions qui vont couvrir ces chaînes [29].

4. 3 Détails des calculs

Le principal objectif de ce chapitre est de calculer les propriétés vibrationnelles de la surface alliage métallique ordonnée, Cu(110) – 2x1 – Pd, en utilisant la méthode de raccordement illustrée au chapitre 2. Cette structure de surface alliage constitue un substrat semi-infini, introduisant une brisure de symétrie de translation suivant la direction $[110]$. Afin qu'on puisse appliquer le formalisme général de la théorie de raccordement, plusieurs régions d'étude doivent être définies, à savoir, une région de défaut, qui constitue les quatre premiers plans atomiques de la surface, une région de raccordement constituée par le

cinquième plan atomiques à partir de la surface, et enfin, une région de volume définit à partir du sixième plan atomique.

Tout d’abord, à l’aide d’une étude de la dynamique vibrationnelle en volume, nous nous efforcerons à caractériser, d’une manière générale, le champ vibrationnel d’évanescence dans le substrat de cuivre dans un plan perpendiculaire à la structure de surface alliage qu’on va étudiée.

4. 3. 1 Dynamique vibrationnelle en volume loin de la surface alliage

Pour cette étude, nous nous plaçons dans une région choisie suffisamment éloignée de la surface alliage pour que les atomes constituant ce domaine aient un environnement de volume, à savoir 12 atomes premiers voisins situés à une distance $a/\sqrt{2}$ (a étant la distance interatomique), et 6 seconds voisins à une distance a , comme le montre la figure 4. 3 ci-dessous :

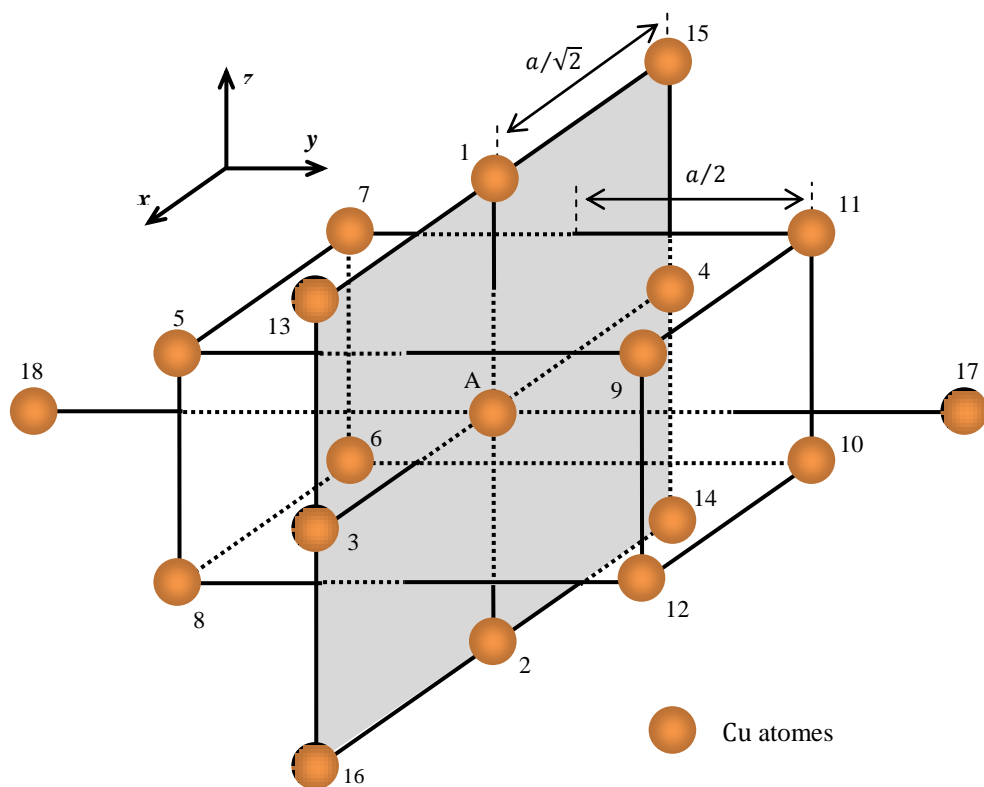


Fig. 4. 3 : Environnement atomique d’un atome de Cuivre en volume jusqu’au deuxième voisins suivant la direction $[110]$.

Le repère orthogonal, que nous avons choisi, ici dans notre étude est défini de la manière suivante :

- L'axe (ox) coïncide avec la direction $[1\bar{1}0]$, c'est-à-dire, la direction parallèle à la surface alliage.
- L'axe (oy) est selon la direction $[100]$, c'est-à-dire, selon la direction parallèle à la surface alliage.
- L'axe (oz) est suivant la direction $[110]$, c'est-à-dire, selon la direction perpendiculaire à la surface alliage.

Afin de déterminer la dynamique vibrationnelle en volume loin du défaut de surface considéré, nous allons écrire les équations de mouvements (2. 4), pour un atome de cuivre appartenant à la région de volume, en se limitant aux premiers et seconds voisins, dans le cadre de l'approximation harmonique associée au modèle des forces centrales. Suivant les trois directions cartésiennes (x, y et z), on trouvera le système d'équations de mouvement suivant :

$$\begin{aligned} & [\Omega^2 + 2\cos 2\varphi_x + \cos \varphi_x \cos \varphi_y (\zeta + \zeta^{-1}) + \lambda_0 \cos 2\varphi_x (\zeta^2 + \zeta^{-2}) - 2(2 + \lambda_0)] u_x(A) \\ & + [-\sqrt{2} \sin \varphi_x \sin \varphi_y (\zeta + \zeta^{-1})] u_y(A) \\ & + i[\sin \varphi_x \cos \varphi_y (\zeta - \zeta^{-1}) + \lambda_0 \sin 2\varphi_x (\zeta^2 - \zeta^{-2})] u_z(A) = 0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & [-\sqrt{2} \sin \varphi_x \sin \varphi_y (\zeta + \zeta^{-1})] u_x(A) + [\Omega^2 + 2\cos \varphi_x \cos \varphi_y (\zeta + \zeta^{-1}) + 2\lambda_0 (\cos 2\varphi_y - 1) \\ & - 4] u_y(A) + i[\sqrt{2} \sin \varphi_y \cos \varphi_x (\zeta - \zeta^{-1})] u_z(A) = 0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & i[\sin \varphi_x \cos \varphi_y (\zeta - \zeta^{-1}) + \lambda_0 \sin 2\varphi_x (\zeta^2 - \zeta^{-2})] u_x(A) + i[\sqrt{2} \sin \varphi_y \cos \varphi_x (\zeta - \zeta^{-1})] u_y(A) \\ & + [\Omega^2 + \cos \varphi_x \cos \varphi_y (\zeta + \zeta^{-1}) + (1 + \lambda_0 \cos 2\varphi_x) (\zeta^2 + \zeta^{-2}) - 2(2 \\ & + \lambda_0)] u_z(A) = 0 \end{aligned} \quad (4. 1)$$

dans lequel, $\Omega^2 = (M_{\text{Cu}}/K_1) \omega^2$ est la fréquence normalisée, et $\lambda_0 = (K_2/K_1)$ est le rapport des constantes de force premier et second voisins K_1, K_2 respectivement, et ζ est le facteur de phase générique pour la surface, satisfaisant la condition d'évanescence suivant la direction cartésien z . les facteurs de phases suivant les directions x et y sont définis par $\varphi_x = (a/2\sqrt{2}) q_x$ et $\varphi_y = (a/2) q_y$, où q_x et q_y étant les composantes suivant x et y du vecteur d'onde du réseau réciproque.

Les trois équations (4. 1) de mouvement, peuvent être réécrites sous une forme matricielle de la manière suivante :

$$[\Omega^2 I - D(e^{i\varphi_x}, e^{i\varphi_y}, \zeta, \lambda_0)]|u\rangle = 0 \quad (4. 2)$$

où D représente la matrice dynamique en volume de taille (3x3), et I est une matrice identité de même rang que la matrice D .

La résolution du problème aux valeurs propres de la matrice dynamique de volume D , permet d'avoir les modes propres Ω_n , ainsi que leurs vecteurs propres correspondants, ce qui permet par suite le tracé des courbes de dispersion en volume. La condition mathématique pour que le système matriciel homogène (4. 2) ait des solutions non triviales est que le déterminant soit nul :

$$\det[\Omega^2 I - D(e^{i\varphi_x}, e^{i\varphi_y}, \zeta, \lambda_0)] = 0 \quad (4. 3)$$

Cette équation peut se mettre sous forme d'une équation caractéristique séculaire de degré 8 en ζ , à savoir :

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

où les coefficients A_n sont des fonctions de Ω , φ_x , φ_y , et λ_0 . En outre, la symétrie de notre modèle en volume permet de constater que si ζ est solution de l'équation (4. 4), alors, le facteur de phase ζ^{-1} l'est aussi.

Afin de satisfaire la condition d'évanescence qui est, $\zeta < 1$, on ne doit prendre que les 4 valeurs physiquement acceptable pour ζ parmi les racines de l'équation (4. 4). Le champ d'évanescence est alors rigoureusement déterminé en volume pour le système de surface alliage, Cu(110) – 2x1 – Pd, considéré puisque ces solutions constituent dans l'espace $\{\Omega, \varphi_x, \varphi_y\}$ la base des modes évanescents.

4.3.2 Matrice dynamique du système de surface alliée Cu (110)- 2x1 - Pd

La matrice dynamique M_d , du système de surface alliée Cu(110) – 2x1 – Pd, trouve son origine dans l'écriture des équations de mouvement vibrationnel des atomes (A), (B), (C), (D), (E), et (F) indiqués sur la figure 4. 4 qui vient. Ces atomes sont choisis de telle manière qu'ils appartiennent à la zone de surface ainsi qu'à la zone de raccordement possédant un environnement de volume.

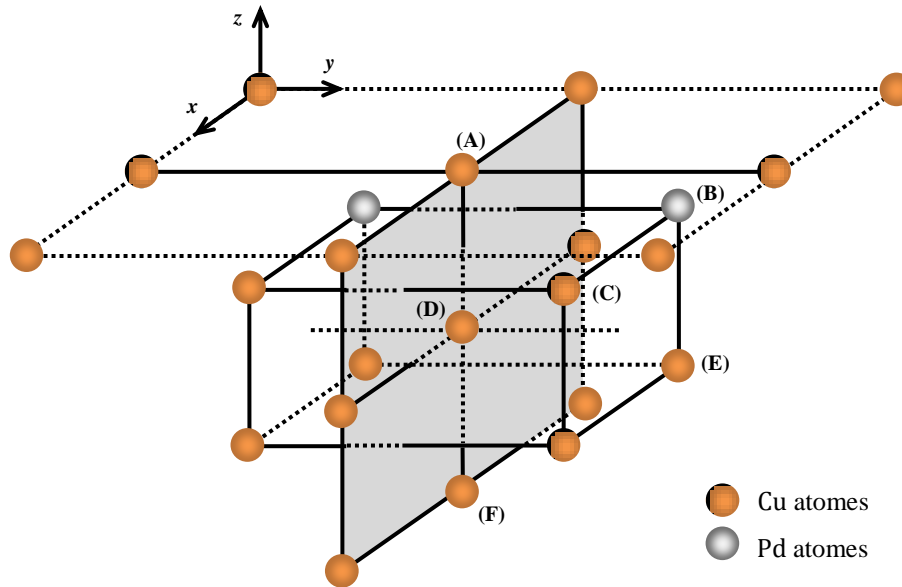


Fig. 4. 4 : Représentation schématique de la surface alliée Cu(110) – 2x1 – Pd montrant les atomes pour lesquels les équations de mouvement seront écrites.

L'ensemble des équations de mouvement vibrationnel des atomes définit, précédemment, constitue un système linéaire homogène. Celui-ci, peut se mettre sous forme d'une matrice rectangulaire M_d , contenant plus d'inconnus (24 inconnus) que d'équations (18 équations) :

$$[M_d]|u\rangle = |0\rangle \quad (4. 5)$$

avec,

$$\dim [M_d] = 18 \times 24$$

$$\dim |u\rangle = 24 \times 1$$

$$\dim |0\rangle = 18 \times 1$$

où $|u\rangle$ est un vecteur colonne décrivant les déplacements vibrationnels de tous les atomes d'une maille élémentaire de la zone considérée.

les éléments de la matrice M_d sont regroupés dans le tableau de la page suivante.

avec :

$$d_1 = \Omega^2 - (1/2)(\lambda_1 + \lambda_3) - \lambda_4 - 2\lambda_6(1 - \cos 2\varphi_x)$$

$$d_2 = (1/2)(\lambda_3 - \lambda_1)$$

$$d_3 = (\lambda_1/4)[1 + \cos 2\varphi_y - i\sin 2\varphi_y]$$

$$d_4 = (\lambda_1/2\sqrt{2})[-1 + \cos 2\varphi_y - i\sin 2\varphi_y]$$

$$d_5 = (\lambda_3/4)[1 + \cos 2\varphi_y - i\sin 2\varphi_y]$$

$$d_6 = (\lambda_3/2\sqrt{2})[1 - \cos 2\varphi_y + i\sin 2\varphi_y]$$

$$d_7 = (-\lambda_3/4)[1 + \cos 2\varphi_y - i\sin 2\varphi_y]$$

$$d_8 = \lambda_4 \cos 2\varphi_x$$

$$d_9 = -\lambda_4 i\sin 2\varphi_x$$

$$d_{10} = \Omega^2 - (\lambda_1 + \lambda_3) - 2\lambda_7(1 - \cos 2\varphi_y)$$

$$d_{11} = \Omega^2 - (1/2)(\lambda_1 + 3\lambda_3) - \lambda_4$$

$$d_{12} = (\lambda_1/4)[1 + \cos 2\varphi_x - i.\sin 2\varphi_x][1 + \cos 2\varphi_y + i.\sin 2\varphi_y]$$

$$d_{13} = (-\lambda_1/2\sqrt{2})[1 - \cos 2\varphi_x + i.\sin 2\varphi_x][1 - \cos 2\varphi_y - i.\sin 2\varphi_y]$$

$$d_{14} = (\lambda_1/4)[1 - \cos 2\varphi_x + i.\sin 2\varphi_x][1 + \cos 2\varphi_y + i.\sin 2\varphi_y]$$

$$d_{15} = e.\Omega^2 - (4\lambda_1 + \lambda_2)$$

$$d_{16} = \lambda_1[1 + \cos 4\varphi_x - i.\sin 4\varphi_x]$$

$$d_{17} = \lambda_2 \cos 2\varphi_x$$

$$d_{18} = -\lambda_2 i\sin 2\varphi_x$$

$$d_{19} = (-\lambda_1/2\sqrt{2})[1 + \cos 2\varphi_x - i.\sin 2\varphi_x][1 - \cos 2\varphi_y - i.\sin 2\varphi_y]$$

$$d_{20} = e.\Omega^2 - 4\lambda_1 - 2\lambda_5(1 - \cos 2\varphi_y)$$

$$d_{21} = e.\Omega^2 - (\lambda_2 + 3\lambda_1)$$

$$d_{22} = (\lambda_3/4)[1 + \cos 2\varphi_x + i.\sin 2\varphi_x][1 + \cos 2\varphi_y + i.\sin 2\varphi_y]$$

$$d_{23} = (\lambda_3/2\sqrt{2})[1 - \cos 2\varphi_x - i.\sin 2\varphi_x][1 - \cos 2\varphi_y - i.\sin 2\varphi_y]$$

$$d_{24} = (-\lambda_3/4)[1 - \cos 2\varphi_x - i.\sin 2\varphi_x][1 + \cos 2\varphi_y + i.\sin 2\varphi_y]$$

$$d_{25} = \lambda_1[1 + \cos 4\varphi_x + i.\sin 4\varphi_x]$$

$$d_{26} = \Omega^2 - 2(\lambda_1 + \lambda_3) - \lambda_4(2 - \cos 2\varphi_y)$$

$$d_{27} = (\lambda_4/2)[1 + \cos 4\varphi_x + i.\sin 4\varphi_x]$$

$$d_{28} = (\lambda_4/2)[1 - \cos 4\varphi_x - i.\sin 4\varphi_x]$$

$$d_{29} = (-\lambda_3/2\sqrt{2})[1 + \cos 2\varphi_x + i.\sin 2\varphi_x][1 - \cos 2\varphi_y - i.\sin 2\varphi_y]$$

$$d_{30} = \Omega^2 - 4\lambda_3 - 2\lambda_4(1 - \cos 2\varphi_y)$$

$$d_{31} = \Omega^2 - (\lambda_4 + 3\lambda_3)$$

$$d_{32} = \lambda_3[\cos 2\varphi_x + i.\sin 2\varphi_x] + (\lambda_4/2)[1 + \cos 4\varphi_x + i.\sin 4\varphi_x]$$

$$d_{33} = \Omega^2 - (1/2)(\lambda_1 + \lambda_3) - (3 + \lambda_0 + \lambda_4) + 2\cos 2\varphi_x$$

$$d_{34} = (1/4)[1 + \cos 2\varphi_x + i.\sin 2\varphi_x][1 + \cos 2\varphi_y - i.\sin 2\varphi_y]$$

$$d_{35} = (-1/2\sqrt{2})[1 - \cos 2\varphi_x - i.\sin 2\varphi_x][1 - \cos 2\varphi_y + i.\sin 2\varphi_y]$$

$$d_{36} = (1/4)[1 - \cos 2\varphi_x - i.\sin 2\varphi_x][1 + \cos 2\varphi_y - i.\sin 2\varphi_y]$$

$$d_{37} = \lambda_0 \cos 2\varphi_x$$

$$d_{38} = -\lambda_0 i \sin 2\varphi_x$$

$$d_{39} = \Omega^2 - (2 + \lambda_1 + \lambda_3) - 2\lambda_0(1 - \cos 2\varphi_y)$$

$$d_{40} = (-1/2\sqrt{2})[1 + \cos 2\varphi_x + i.\sin 2\varphi_x][1 - \cos 2\varphi_y + i.\sin 2\varphi_y]$$

$$d_{41} = \Omega^2 - (1/2)(\lambda_1 + 3\lambda_3) - (2 + \lambda_0 + \lambda_4)$$

$$d_{42} = (\lambda_4/2)[1 + \cos 4\varphi_x - i.\sin 4\varphi_x]$$

$$d_{43} = (\lambda_4/2)[1 - \cos 4\varphi_x + i.\sin 4\varphi_x]$$

$$d_{44} = (1/4)[1 + \cos 2\varphi_x - i.\sin 2\varphi_x][1 + \cos 2\varphi_y + i.\sin 2\varphi_y]$$

$$d_{45} = (-1/2\sqrt{2})[1 - \cos 2\varphi_x + i.\sin 2\varphi_x][1 - \cos 2\varphi_y - i.\sin 2\varphi_y]$$

$$d_{46} = (1/4)[1 - \cos 2\varphi_x + i.\sin 2\varphi_x][1 + \cos 2\varphi_y + i.\sin 2\varphi_y]$$

$$d_{47} = \Omega^2 - (4 + \lambda_0 + \lambda_4) + 2\cos 2\varphi_x$$

$$d_{48} = (-1/2\sqrt{2})[1 + \cos 2\varphi_x - i.\sin 2\varphi_x][1 - \cos 2\varphi_y - i.\sin 2\varphi_y]$$

$$d_{49} = \Omega^2 - 4 - 2\lambda_0(1 - \cos 2\varphi_y)$$

$$d_{50} = \Omega^2 - (3 + \lambda_0 + \lambda_1 + \lambda_4)$$

$$d_{51} = (1/4)[1 + \cos 2\varphi_x + i.\sin 2\varphi_x][1 + \cos 2\varphi_y - i.\sin 2\varphi_y]$$

$$d_{52} = (-1/2\sqrt{2})[1 - \cos 2\varphi_x - i.\sin 2\varphi_x][1 - \cos 2\varphi_y + i.\sin 2\varphi_y]$$

$$d_{53} = (-1/4)[1 - \cos 2\varphi_x - i.\sin 2\varphi_x][1 + \cos 2\varphi_y - i.\sin 2\varphi_y]$$

$$d_{54} = \Omega^2 - 2(2 + \lambda_0) + 2\cos 2\varphi_x$$

$$d_{55} = (1/2\sqrt{2})[1 + \cos 2\varphi_x + i.\sin 2\varphi_x][1 - \cos 2\varphi_y + i.\sin 2\varphi_y]$$

$$d_{56} = \Omega^2 - 2(2 + \lambda_0)$$

$$\text{et } e = M_{Pd}/M_{Cu}$$

Les termes $\lambda_0, \lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \lambda_4, \lambda_5, \lambda_6,$ et λ_7 dans les expressions précédentes représentent les rapports des constantes de forces utilisées en surface à celle du volume K_1 entre premier voisins.

4.3.3 Matrice de raccordement du système

Le principal but de cette partie, est d'établir les relations de raccordement entre les déplacements vibrationnels des atomes appartenant au domaine de la surface alliage ordonnée, Cu(110) – 2x1 – Pd, et les champs vibrationnels des modes évanescents issus de l'étude en volume. Pour se faire, nous allons représenter les déplacements atomiques des sites appartenant à la région de raccordement par une combinaison linéaire de vecteur $\{\mathbf{R}\}$ définissant un espace fini. La connaissance des facteurs de phase $[\zeta, 1/\zeta]$, caractérisant les modes évanescents dus à la présence de la surface, et déterminés à partir de l'étude précédente en volume, permet de faire cet état de raccordement.

Pour un atome appartenant à la région de raccordement, (cinquième plan atomiques), de notre système de surface alliage, on peut décrire ses déplacements vibrationnels à l'aide de la relation suivante :

$$u_{\alpha}(n_x, n_y, n_z) = \sum_i^{i=3} \zeta_i^{n_z} A(\alpha, i) R \quad (4.6)$$

dans laquelle α , représente une des trois directions cartésiennes et $A(\alpha, i)$, sont les poids pondérés, associés aux différents modes évanescents. Ils sont déterminés à l'aide des cofacteurs de la matrice dynamique en volume D définie auparavant.

Le vecteur $|u\rangle$, décrivant les déplacements vibrationnels de tous les atomes d'une maille élémentaire de la zone considérée précédemment sur la figure 4. 3, peut se décomposer en deux parties : la première dénotée par $|irr\rangle$, est constituée par les déplacements atomiques des cinq sites irréductibles formant la région de la surface, c'est-à-dire, les atomes (A), (B), (C), (D), et (E). Quand à la seconde notée par $|rac\rangle$, elle est formée par les déplacements associés au site raccordé (F), ceci pour la base $|R\rangle$. Ainsi on écrit :

$$|u\rangle = \begin{pmatrix} |irr\rangle \\ |rac\rangle \end{pmatrix} \quad (4.7)$$

avec,

$$\dim|irr\rangle = (15 \times 1)$$

$$\dim|rac\rangle = (9 \times 1)$$

A partir de là, le raccordement des atomes pourra être décrit à l'aide des expressions suivantes :

$$|u\rangle = \begin{pmatrix} |irr\rangle \\ |rac\rangle \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} I_d & 0 \\ 0 & R_1 \\ 0 & R_2 \\ 0 & R_3 \end{bmatrix} \begin{pmatrix} |irr\rangle \\ |R\rangle \end{pmatrix} \quad (4.8)$$

où I_d est une matrice identité de dimension (15x15) ; et R_1 , R_2 , et R_3 sont des matrices carrées (3x3) données par :

$$R_1 = \begin{bmatrix} \zeta_1^2 A(1,1) & \zeta_2^2 A(1,2) & \zeta_3^2 A(1,3) \\ \zeta_1^2 A(2,1) & \zeta_2^2 A(2,2) & \zeta_3^2 A(2,3) \\ \zeta_1^2 A(3,1) & \zeta_2^2 A(3,2) & \zeta_3^2 A(3,3) \end{bmatrix}$$

$$R_2 = \begin{bmatrix} \zeta_1^3 A(1,1) & \zeta_2^3 A(1,2) & \zeta_3^3 A(1,3) \\ \zeta_1^3 A(2,1) & \zeta_2^3 A(2,2) & \zeta_3^3 A(2,3) \\ \zeta_1^3 A(3,1) & \zeta_2^3 A(3,2) & \zeta_3^3 A(3,3) \end{bmatrix}$$

$$R_3 = \begin{bmatrix} \zeta_1^4 A(1,1) & \zeta_2^4 A(1,2) & \zeta_3^4 A(1,3) \\ \zeta_1^4 A(2,1) & \zeta_2^4 A(2,2) & \zeta_3^4 A(2,3) \\ \zeta_1^4 A(3,1) & \zeta_2^4 A(3,2) & \zeta_3^4 A(3,3) \end{bmatrix}$$

En mettant $M_R = \begin{bmatrix} I_d & 0 \\ 0 & R_1 \\ 0 & R_2 \\ 0 & R_3 \end{bmatrix}$, le système d'équation (4.8) peut s'exprimer à l'aide de cette

matrice comme suit :

$$|u\rangle = \begin{pmatrix} |irr\rangle \\ |rac\rangle \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} I_d & 0 \\ 0 & R_1 \\ 0 & R_2 \\ 0 & R_3 \end{bmatrix} \begin{pmatrix} |irr\rangle \\ |R\rangle \end{pmatrix} = M_R \begin{pmatrix} |irr\rangle \\ |R\rangle \end{pmatrix} \quad (4.9)$$

Dans cette équation, la matrice M_R de dimension (24x18) est appelée matrice de raccordement associée au système de surface alliage considéré.

En se servant de l'expression (4. 9), on peut réécrire le système d'équations (4. 5) de la manière suivantes :

$$[M_d(18 \times 24)] \cdot [M_R(24 \times 18)] \begin{pmatrix} |irr\rangle \\ |R\rangle \end{pmatrix} = |0\rangle \quad (4.10)$$

Soit encore ;

$$[M_s(18 \times 18)] \begin{pmatrix} |irr\rangle \\ |R\rangle \end{pmatrix} = |0\rangle \quad (4.11)$$

avec M_s définit comme étant le produit matriciel des deux matrices M_d et M_R .

Ainsi, pour des valeurs des rapports de constantes de forces $\lambda_0, \lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \lambda_4, \lambda_5, \lambda_6$, et λ_7 , les modes propres de phonons de surface localisés au voisinage de la surface alliage métallique ordonnée, Cu(110) – 2x1 – Pd, seront déterminés à l'aide de la relation de compatibilité suivante :

$$\det[M_s(18 \times 18)] = 0 \quad (4.12)$$

4. 4 Résultats de calculs et discussion

4. 4. 1 Vibrations des surfaces

Nous calculons ici, les propriétés dynamiques du système de surface alliage métallique ordonnée, Cu(110) – 2x1 – Pd. En particulier, nous avons calculé les phonons de surface du système de surface propre Cu(110) comme référence afin d'apprécier en revanche les effets des atomes de palladium dans cette surface. Les phonons de surface calculés (indiqués par des lignes en pointillées) pour les deux systèmes de surface Cu(110) et Cu(110) – 2x1 – Pd, sont en général donnés suivant les directions de hauts symétries $\bar{\Gamma}\bar{X}$, $\bar{X}\bar{S}$, $\bar{S}\bar{Y}$ et $\bar{Y}\bar{\Gamma}$ comme indiqué sur les figures 4. 3 et 4. 4.

a- Surface propre Cu(110)

Les résultats pour le système de surface propre Cu(110) donnés en figure 4. 3 présente trois branches de phonon de surface localisées, observés à de faibles fréquences au dessous du spectre de la bande de volume, indiquées par S_1 , S_2 , et S_3 . Les résultats montrent également deux autres branches de phonons de surface localisées, dénoté par S_4 et S_5 , situées dans les deux régions de gaps de plus haute énergie.

Notons que, nos résultats numériques, donnés pour le système de surface propre Cu(110), sont favorablement comparables aux résultats théoriques donnés précédemment par *R. Heid et al.*, en utilisant la méthode *ab initio* [30], et en bon accord aussi avec les résultats expérimentaux donnés par *P. Zeppfeld et al.*, en utilisant les expériences de la haute-résolution IHAS (Inelastic Helium Atom Scattering) [31], à l'exception de quelques petites différences le long des directions $\overline{\Gamma X}$ et $\overline{Y\Gamma}$.

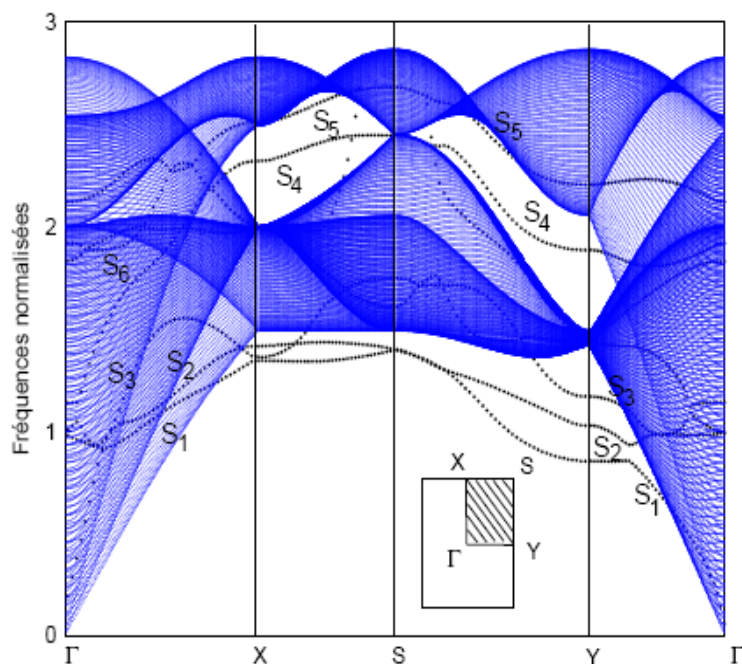


Fig. 4. 3 : Les courbes de dispersion des phonons calculées pour la surface propre Cu(110) avec la bande des phonons en volume. Les états de surface sont indiqués par des lignes en pointillés.

Le long de la direction $\overline{\Gamma X}$, la courbe de dispersion S_3 est en bon accord avec l'expérimental, en effet, ce mode peut être associé au mode de résonance MS_0 obtenu expérimentalement. Cependant, le long de cette direction le mode expérimental S_1 n'est pas bien reproduit. Par ailleurs, suivant la direction de symétrie $\overline{Y\Gamma}$, la branche de dispersion S_1 coïncide avec le même mode S_1 obtenu expérimentalement, par contre, les deux autres modes expérimentaux, c'est-à-dire, les modes de surface transversales, S_2 et S_3 , ne sont reproduits que partiellement (jusqu'au milieu de $\overline{Y\Gamma}$). En outre, le mode expérimental de gap S_7 autour de \overline{X} , ainsi que le mode de résonance MS_7 autour de $\overline{\Gamma Y}$ sont bien obtenus, et peuvent être comparés aux modes S_4 et S_6 , respectivement dans nos calculs (jusqu'au milieu de $\overline{\Gamma X}$ pour le mode S_6).

b- Surface alliage Cu(110)-2 × 1-Pd

Sur la figure 4. 4, ci-dessous, nous avons présenté nos résultats correspondants au spectre phononique du système de surface alliage métallique ordonnée Cu(110) – 2x1 – Pd. Les états de surface sont dénotés par des lignes en pointillés. Nous trouvons quatre branches de phonons de surface au dessous du spectre de la bande de volume. Les deux modes S_1 et S_2 , vus dans le cas du système de surface propre Cu(110) sont maintenus et modifiés très légèrement pour le système de surface alliage. Cependant, le mode S_3 est maintenu mais décalé vers une énergie inférieure. Cela est dû essentiellement à la présence d'une couche mélange de CuPd dans la deuxième couche.

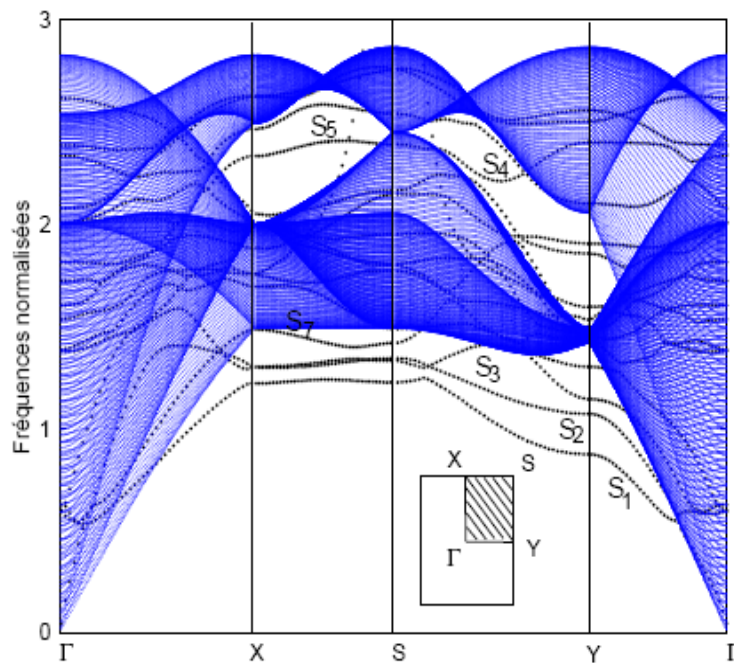


Fig. 4. 4 : Les courbes de dispersion des phonons calculées pour la surface alliage ordonnée Cu(110) – 2x1 – Pd avec la bande des phonons en volume. Les états de surface sont indiqués par des lignes en pointillés.

De plus, nous pouvons voir aussi sur la figure que les deux branches de phonons localisées S_4 et S_5 observées dans les deux régions de gaps d'énergie plus élevée, dans le cas de la surface Cu(110), sont maintenues et modifiées très légèrement pour la surface alliage, Cu(110) – 2x1 – Pd, tout en se déplaçant vers une grande et faible énergie, respectivement.

Par ailleurs, la caractéristique la plus saisissante dans les branches de phonons du système de surface alliage métallique ordonnée, $\text{Cu}(110) - 2 \times 1 - \text{Pd}$, en comparaison avec celles du système de surface propre $\text{Cu}(110)$, est l'apparition de nouvelles branches de phonons optiques. En effet, le système de surface alliage ordonnée $\text{Cu}(110) - 2 \times 1 - \text{Pd}$ montre cinq branches de phonons de surface. L'une d'entre elles apparaît au dessous du spectre de la bande des phonons de volume identifiée comme S_6 . Cependant, les autres quatre branches apparaissent dans le gap d'énergie droite.

Notons que, l'apparition de nouvelles branches de phonons localisées au voisinage de la surface alliage métallique ordonnée, $\text{Cu}(110) - 2 \times 1 - \text{Pd}$, en comparaison avec le système de surface propre $\text{Cu}(110)$, est justifiable. En effet, l'évaporation d'atomes de Pd sur une surface substrat $\text{Cu}(110)$, change la structure surfacique de cette dernière. En particulier, ces nouvelles branches de phonons de surface sont dues, essentiellement aux vibrations des atomes de Cu et Pd dans la direction perpendiculaire, à la surface du mélange CuPd, avec une contribution significative de la part des atomes de Pd, comme nous allons le voir dans les spectres des densités d'états vibrationnelles qui vont venir dans le paragraphe suivant.

4. 4. 2 Densités d'états vibrationnelles

Pour illustrer les changements dans les spectres des phonons, nous avons calculé les densités d'états vibrationnelles locales (LDOS) jusqu'au quatrième couche atomique, en utilisant le procédé basé sur l'équation (2. 17) donnée au chapitre 2. Ces densités d'états sont données en unités arbitraires en fonction de la fréquence normalisée Ω dans la première zone de Brillouin. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 4. 5 qui vient, ensemble avec la densité d'états vibrationnelle d'un atome de cuivre en volume, dans le but de faire une comparaison.

Comme on peut le constater, sur la figure 4. 5, la densité d'état vibrationnelle par couche atomique commence à se rapprocher de celle du volume, à partir de la quatrième couche atomique, où on observe seulement des petites différences par rapport au spectre de la densité d'états vibrationnelle d'un atome de cuivre en volume. Les plus grandes différences, comparées au volume, se produisent dans la première couche atomique de Cu et dans la deuxième couche atomique du mélange de Cu – Pd. Nous avons calculé les densités d'états vibrationnelles des atomes de Cu et de Pd dans la couche alliage (deuxième couche atomique)

séparément. Les modes vibrationnels, liés aux déplacements des atomes dans la première couche atomique de Cu et dans la deuxième couche d'alliage de Cu – Pd, sont présents partout, des basses fréquences au gap d'énergie élevée, ils sont représentés par le nombre important de pics apparaissant dans les spectres des densités d'états vibrationnelles de ces deux couches atomiques.

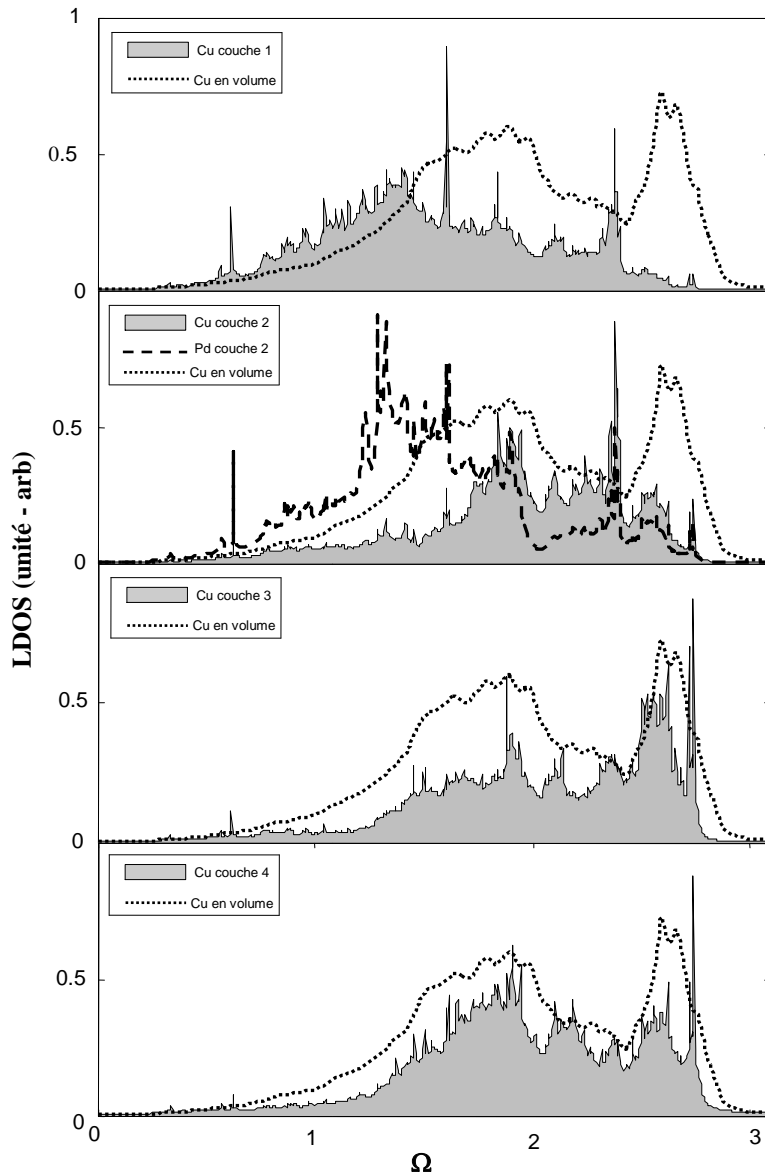


Fig. 4. 5 : Densité d'états vibrationnelle locale (en lignes continue) de la surface alliage ordonnée Cu(110) – 2x1 – Pd avec la densité d'état de volume du cuivre (lignes en pointillé). Les lignes continue et discontinue pour la couche 2 montrent la densité d'états vibrationnelle pour les atomes de Cu et de Pd respectivement.

Nous pouvons voir aussi, dans les spectres des densités d'états vibrationnelles correspondant au mélange Cu – Pd, que le nombre de pics dus aux déplacements des atomes de Pd est plus important que celui dus aux déplacements des atomes de Cu, ce qui est une

justification pour les nouvelles branches de phonons de surface vues dans les courbes de dispersion de la figure 4. 4, pour la surface alliée ordonnée $\text{Cu}(110) - 2 \times 1 - \text{Pd}$, qu'elles sont dues, en effet, en grande partie aux vibrations des atomes de palladium dans la direction perpendiculaire à la surface du mélange $\text{Cu} - \text{Pd}$. L'origine de cette différence dans la contribution vibrationnelle atomique est due essentiellement à la masse atomique d'un atome de Pd qui est grande par rapport à celle du Cu, et aussi à l'énergie de surface du palladium ($2.043 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$) qui est grande devant celle du cuivre ($1.934 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$).

Cependant, la caractéristique principale dans les spectres des densités d'états vibrationnelles de la surface alliée métallique ordonnée, $\text{Cu}(110) - 2 \times 1 - \text{Pd}$, est les pics de Pd apparaissant aux basses fréquences au-dessous de la densité d'états vibrationnelle de volume. Ils sont décalés vers des plus basses fréquences comparés aux pics correspondants de Cu, qui se trouvent près des bandes transversales en volume. En outre, les pics les plus prononcés dans le spectre de la couche 1, sont reliés aux vibrations de la couche extérieure de cuivre dans la direction perpendiculaire à la surface.

4.5 Conclusion

Nous avons présenté les résultats de l'étude des propriétés structurales et vibrationnelles du système de surface alliée métallique ordonnée, $\text{Cu}(110) - 2 \times 1 - \text{Pd}$, avec un mélange d'atomes de Cu et de Pd dans la deuxième couche atomique. Des modes localisés en surface ont été mis en évidence pour ce système de surface alliée considéré. La caractéristique la plus saisissante dans les branches de phonons de la surface alliée $\text{Cu}(110) - 2 \times 1 - \text{Pd}$ en comparaison avec ceux du système de surface propre $\text{Cu}(110)$, est l'apparition de nouvelles branches de phonons optiques, due essentiellement aux vibrations des atomes de Cu et de Pd dans la direction perpendiculaire, à la surface du mélange d'atomes de Cu et de Pd. Cependant, les calculs des densités d'états vibrationnelles locales ont montré que la densité d'état vibrationnelle, par couche atomique, commence à se rapprocher de celle du volume à partir de la quatrième couche atomique, où il y a seulement des petites différences par rapport au spectre des DOS en volume. Par ailleurs, la caractéristique principale dans les spectres des densités d'états vibrationnelles du système de surface alliée ordonnée, $\text{Cu}(110) - 2 \times 1 - \text{Pd}$, est les pics de Pd apparaissant aux basses fréquences, au-dessous de la densité d'états vibrationnelle de volume. Ces derniers, sont décalés vers des plus basses fréquences en comparaison à ceux de Cu qui se trouvent près des bandes transversales en volume.

Références

- [1] T. Wei, J. Wang, and D. W. Goodman, *J. Phys. Chem.C.* **111**, 8781 (2007).
- [2] W. Fei, A. Kara, and T. S. Rahman, *Phys. Rev.B.* **61**, 16105 (2000).
- [3] Y. Lu, M. Przybylski, W. H. Wang, L. Yan, Y. Shi, J. Barthel, and J. Kirschner, *J. Appl. Phys.* **101**, 103901 (2007).
- [4] I. Wilkinson, R. J. Hughes, Z. Major, S.B. Dugdale, M. A. Alam, E. Bruno, B. Ginatempo, and E. S. Giuliano, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 216401 (2001).
- [5] I. Yu. Sklyadneva, G. G. Rusina and E. V. Chulkov, *Phys. Rev. B.* **68**, 045413 (2003).
- [6] M. L. Grant, B.S. Swartzentruber, N.C. Bartelt and J. B. Hannon, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 4588 (2001).
- [7] A. de Siervo, E. A. Soares, R. Landers, and G. G. Kleiman, *Phys. Rev. B.* **71**, 115417 (2005).
- [8] O. Skibbe, K. Berge, G. Meister, and A. Goldmann, *Phys. Rev. B.* **66**, 235418 (2002).
- [9] R. Xu, S. Bao and G. Liu, *Surf. Sci.* **234**, 335 (1990).
- [10] S. Piccinin, C. Stampfl, and M. Scheffler, *Phys. Rev. B.* **77**, 075426 (2008).
- [11] Ana. Valcarcel, David. Loffreda, Françoise. Delbecq, and Laurent Piccolo, *Phys. Rev. B.* **76**, 125406 (2007).
- [12] P. Delichère, and J. C. Bertolini, *Surf. Interface Anal.* **34**, 116 (2002).
- [13] M. Abel, Y. Robach, and L. Porte, *Surf. Sci.* **498**, 244 (2002).
- [14] S.V. Eremeev, G.G. Rusina, E.V. Chulkov, *Surf. Sci.* **601**, 3640 (2007).
- [15] J. Sun, J. B. Hannon, G. L. Kellogg, and K. Pohl, *Phys. Rev. B.* **76**, 205414 (2007).
- [16] L. Li, K. Xun, Y-m Zhou, D-s Wang, and S-c Wu, *Phys. Rev. B.* **71**, 075406 (2005).
- [17] N. P. Blanchard, D. S. Martin, A. M. Davarpanah, S. D. Barrett, and P. Weightman, *Phys. Stat. Sol. (a)*. **188**, N° 4, 1505 (2001).
- [18] R. A. Bennett, S. Poulston, N. J. Price, J. P. Reilly, P. Stone, C. J. Barnes, and M. Bowker, *Surf. Sci.* **433-435**, 816 (2002).
- [19] P. W. Murray, S. Thorshaug, I. Stensgaard, F. Besenbacher, E. Lægsgaard, A. V. Ruban, K. W. Jacobsen, G. Kopidakis, and H. L. Skriver, *Phys. Rev. B.* **55**, N°03, 1380 (1997-I).
- [20] A. P. Baddorf, and E. W. Plummer, *Phys. Rev. Lett.* **66**, N°21, 2270 (1991).
- [21] D. D. Koleske, and S. J. Sibener, *Surf. Sci.* **298**, 215 (1993).
- [22] S. Narasimhan, *Surf. Sci.* **496**, 331 (2002).
- [23] T. Yokoyama, H. Hamamatsu, Y. Kitajima, Y. Takata, S. Yagi, T. Ohta, *Surf.Sci.* **313**, 197 (1994).
- [24] Y. Uehara and S. Ushioda, *Phys. Rev. Lett.* **92**, N°92, 066102 (2004).
- [25] N.P. Blanchard, D.S. Martin and P. Weightman, *Surf. Sci.* **566-568**, 837 (2004).
- [26] P. Deurinck, and C. Creemers, *Surf. Sci.* **419**, 62 (1998).

- [27] J. E. Garces, G. H. Bozzolo, P. Abel, and H. O. Mosca, *App. Surf. Sci.* **167**, 18 (2000).
- [28] A. Christensen, A. V. Ruban, P. Stoltze, K. W. Jacobsen, H. L. Skriver, and J. K. Nørskov, and F. Besenbacher, *Phys. Rev. B.* **56**, 5822 (1997-II).
- [29] J. P. Reilly, C. J. Barnes, N. J. Price, R. A. Bennett, S. Poulston, P. Stone and M. Bowker, *J. Phys. Chem. B.* **103**, 6521 (1999).
- [30] R. Heid, and K.-P. Bohnen, editor: A. A. Maradudin, *Phys. Reports.* **387**, 151 (2003).
- [31] P. Zeppefeld, K. Kern, R. David, K. Kuhnke, and G. Comsa, *Phys. Rev. B.* **38**, 12329 (1988).

Chapitre 5

Calcul des propriétés vibrationnelles de la surface alliage ordonnée Pd/Au(111) dans son domaine de stabilité

5.1 Introduction

Plusieurs processus physiques et chimiques de grande importance ont lieu sur les surfaces solides, tels que la catalyse et la corrosion. Une meilleure compréhension de ces processus à un niveau nanométrique requière une connaissance appropriée des propriétés structurales, électronique et dynamique de la surface du substrat. La surface d'un cristal provoque de larges modifications dans les liaisons interatomiques dans les premières couches atomiques, et ceci a une influence significative sur les propriétés de surface comparées à celles du volume.

Les propriétés vibrationnelles des atomes dans les couches atomiques en surface sont importantes à étudier, par ce que plusieurs phénomènes ayant lieu en surface comme l'adsorption, la diffusion ou la croissance cristalline peuvent être significativement influencées par la dynamique vibrationnelle de ces couches surfaciques. L'étude de la dynamique du réseau des surfaces est connue comme être un outil de base caractérisant les propriétés de surface, et complémentaires à d'autres investigations sur les structures de surface et les propriétés électroniques [1].

D'autre part, il est bien établi que la déposition d'un métal réactif sur une surface substrat d'un métal noble mène souvent à une structure de surface alliage, ayant des propriétés physiques et chimiques différentes de ceux des surfaces des métaux composants. Cette méthode de création de surfaces alliages peut être utilisée pour fabriquer des surfaces métalliques, pour un usage spécifique dans de nombreuses applications, y compris la catalyse hétérogène, où la structure électronique et l'arrangement géométrique des atomes de surface influencent fortement les réactions chimiques ayant lieu en surface. Ainsi une compréhension raffinée des propriétés physiques et chimiques des surfaces alliages semble être essentielle afin de réaliser davantage progrès dans le contrôle des effets catalytiques [2, 3].

Un des métaux les plus important pour les applications industrielles, et également pour des études fondamentales, est le palladium en raison de son activité catalytique élevée envers plusieurs réactions chimiques (dans le vide ou en solution), et aussi de sa capacité d'absorber l'hydrogène [4- 7]. Récemment, une attention considérable s'est concentrée sur la physique et la chimie du dépôt d'atomes de palladium sur différentes surfaces métalliques sous forme de surfaces bimétalliques, cela est dû essentiellement aux importants différences dans les propriétés électronique et chimiques du palladium en surface par rapport à celle du palladium en volume [8- 10]. Parmi de tels systèmes bimétalliques, le Pd – Au a suscité un intérêt considérable en raison de son utilisation pour un certain nombre de réactions catalytiques, comme par exemple l'oxydation de CO, la cyclotrimerisation de l'acétylène, la synthétisation du monomère d'acétate de vinyle, l'oxydation sélective, et dans beaucoup d'autres applications telles que les cellules à carburant d'hydrogène et les systèmes de lutte contre la pollution [11-14].

Les premières études concernant le système d'alliage Au – Pd ont été réalisées principalement pour deux types de systèmes modèles : alliage de volume stable, et surface alliage stable préparée par la déposition d'un métal sur une surface bien choisie d'un cristal simple d'un autre métal. Un exemple donné, est celui de la déposition d'atomes du métal palladium sur la surface (111) du métal d'or [15-17], et celui d'un métal d'or sur la surface (111) de Pd [18].

Par ailleurs, les surfaces (111) des métaux nobles, tels que Au, Ag, et Cu, présentent des états électroniques appelés états de *Shockley* localisés sur ses surfaces [19-22]. Pour le palladium déposé sur la surface Au(111), les états électroniques du Pd < 1ML ont été étudiées en utilisant la spectroscopie de photoélectrons ultraviolet résolue en angle (*ARUPS*) [23]. Les

états de *Shockley* de la surface Au(111) persistent, et un état de palladium émerge. Les pics dues aux états de surface d'Or et Pd décalent aux faibles énergies avec l'augmentation de la concentration du Pd. Les décalages spectraux observés sont reportés comme étant une conséquence d'un transfert de charge du métal substrat vers les atomes de Pd déposés.

L'étude des vibrations atomiques et leurs interactions avec les électrons contribue à la compréhension des mécanismes fondamentaux d'une variété de propriétés physiques dans les cristaux et sur les surfaces cristallines, telles que les propriétés élastiques, optiques, et électrochimiques. Ceci a motivé le présent travail qui vise à calculer la dynamique vibrationnelle du système de surface alliage ordonnée Au(111) – $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ – Pd. Les critères de stabilité de cette structure de surface alliage métallique seront donnés dans un premier lieu, par suite nous appliquons la méthode de raccordement pour le calcul des états de phonons de surface ainsi que les densités d'états vibrationnelles. Les différents résultats numériques obtenus seront interprétés et discutés à la fin de ce chapitre.

5.2 Description et stabilité de la surface alliage

Au(111) – $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ – Pd

Les deux métaux or et palladium se cristallisent dans une structure cubique à face centrée avec les paramètres de réseau 4.08 Å et 3.89 Å, respectivement. Du fait que Au et Pd sont miscibles en principe dans le volume, l'occurrence d'une structure de surface alliage ordonnée peut être prévue [23]. La morphologie détaillée des systèmes de surface Pd – Au variée fortement en fonction des conditions expérimentaux de préparation, en termes de technique de dépôt et température de recuit.

Des films ultra-minces de palladium sur une surface substrat Au(111) peuvent être préparés par dépôt en vapeur dans un vide ultra-haut (UHV), et étudiés sur une gamme de température du substrat de 150 – 650 K, en utilisant différentes méthodes, comme « la spectroscopie des électrons Auger (AES), la spectrométrie de diffusion d'ion à faible énergie (LEISS), la spectrométrie photoélectronique X, ou spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (XPS), et la diffraction d'électrons de faible énergie (LEED) [24-26]. Koel *et al.* ont rapportés que le processus de croissance dans le vide des atomes de palladium sur la surface Au(111) dépend fortement de la température du substrat [6, 27]. A une température de substrat de 150 K, une pure couche extérieure de Pd est formée sur la surface Au(111),

comme suggéré par l'évolution des signaux « d'AES ». Quand le domaine de température est augmenté à 500 K, des données de « LEIS » indicatives d'un mélange d'atomes de palladium et d'or sont obtenues [28, 29].

Les résultats donnés dans les travaux de *Baddeley et al.* [28], *Chen et al.* [30], et *Atanasov et al.* [23], montrent que pour les températures de recuit appropriées du substrat d'or (≥ 500 K), une surface alliage ordonnée apparaît avec une périodicité de $\sqrt{3}$ (voir la figure 5. 1, ci-dessous). Cette structure de surface alliage est stable pour des températures comprises entre 500 et 600 K, pour une concentration d'atomes de palladium égale à 1/3 ML. Cette couche de mélange est composée d'un alliage riche en atomes d'or. L'enrichissement significatif d'atomes d'or sur la première surface atomique est une conséquence de la minimisation de l'énergie libre de surface, puisque l'énergie libre de surface pour Au est 1.626 J/m^2 , qui est inférieure à celle du Pd qui est de 2.043 J/m^2 .

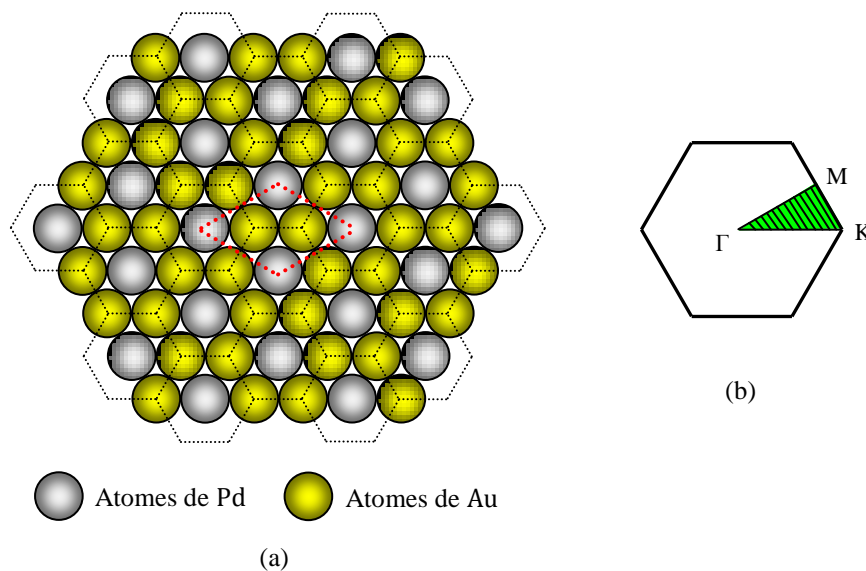


Fig. 5. 1 : (a) Schéma représentatif de la surface alliage $\text{Au}(111) - (\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ - \text{Pd}$ et sa cellule élémentaire correspondante. (b) la première zone de Brillouin du réseau réciproque correspondant, comprenant la notation des points de hautes symétries.

En outre, les propriétés spectroscopiques des états électronique de *Shockley* induits du palladium indiquent dans la référence [24], que ceux-ci proviennent des états de surface de $\text{Au}(111)$, et sont modifiés par la présence des îlots de Palladium monocouche sur le substrat. Puisque ces mesures expérimentales de photoémission sont faites à la température ambiante, pour une concentration de $\text{Pd} < 1\text{ML}$, nous concluons qu'il est probable que la surface alliage ordonnée peut ne pas être stable à la température ambiante, tout en conduisant à la

réorganisation des atomes de Pd sous forme d'îlots sur la surface extérieure de Au. Cependant, la question sur la stabilité de cette structure n'est pas encore déterminée clairement, et n'est pas indiquée dans les différentes références citées pour cette structure de surface alliage [23, 28, 30]. Bien que nos résultats sont généraux, nous limitons leurs validité par conséquent à une gamme de température de 500 K – 600 K, où nous sommes assurés de la stabilité de la structure de surface alliage ordonnée $\text{Au}(111) - (\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ - \text{Pd}$, bien que la question sur cette stabilité demeure ouverte pour d'autres températures.

5.3 Etats vibrationnels de la surface alliage métallique ordonnée

$\text{Au}(111) - (\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ - \text{Pd}$

La manière dont les atomes sont arrangés dans une structure cristalline cubique à faces centrées, suivant la direction [111], est un empilement ordonné de plans (A B C, A B C, etc.) de structure hexagonale comme schématisée dans la figure 5. 2 ci-dessous.

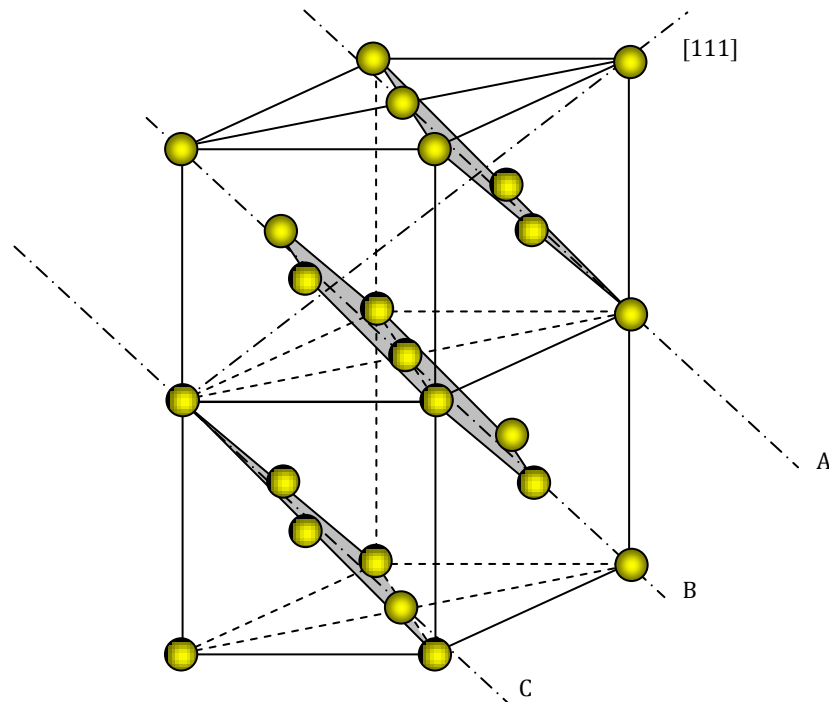


Fig. 5. 2 : Empilement atomiques ABC d'une structure cristalline cubique à faces centrées suivant la direction [111].

L'empilement commence tout d'abord par une couche atomique A où chaque atome est en contact avec six autres atomes. Une seconde couche atomique B, identique à la précédente, est empilée sur la première de telle manière que chaque atome de la couche B soit

au contact de trois atomes de la couche inférieure. Une troisième couche atomique C vient juste après B dont les atomes sont à l'aplomb des trous de la première couche atomique A non occupés par les atomes de la deuxième couche atomique B.

5.3.1 Dynamique vibrationnelle en volume loin de la surface alliage

La région d'étude en volume suivant la direction $[111]$ est représentée sur la figure 5.3 ci-dessous. Cette dernière est choisie d'une manière telle soit suffisamment éloignée de la surface alliage $\text{Au}(111) - (\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ - \text{Pd}$. L'environnement atomique d'un atome d'or en volume est formé par 12 atomes premiers voisins situés à une distance $a/\sqrt{2}$ (a étant la distance interatomique), et 6 atomes seconds voisins à une distance a .

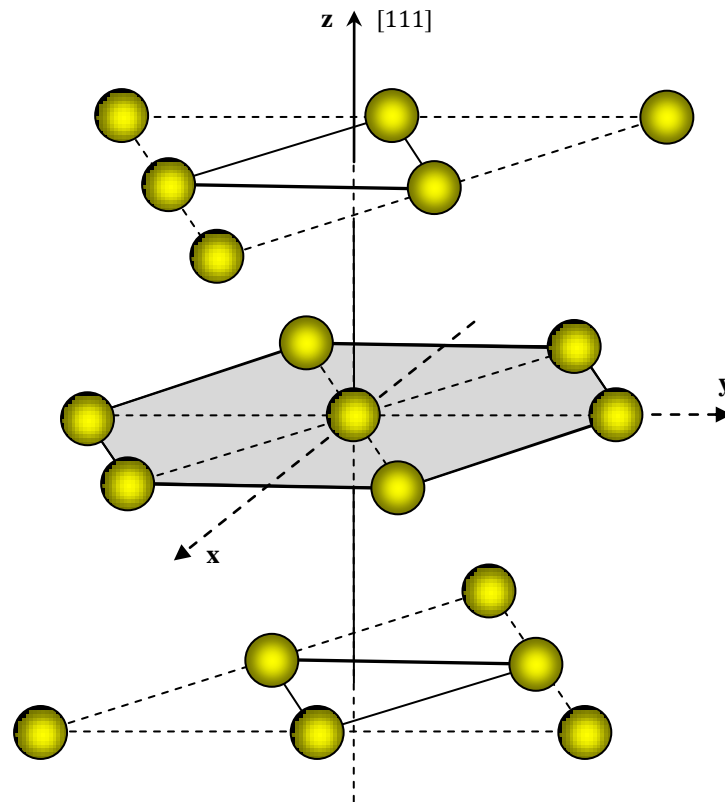


Fig. 5.3 : Environnement atomiques d'un atome d'or en volume jusqu'au deuxième voisins suivant la direction $[111]$.

Le repère orthogonal choisi ici peut être défini comme suit :

- L'axe (ox) coïncident avec la direction $[112]$, c'est-à-dire la direction parallèle à la surface alliage;

- L'axe (oy) est selon la direction [110], c'est-à-dire selon la direction parallèle à la surface alliage;
- L'axe (oz) est suivant la direction [111], c'est-à-dire selon la direction perpendiculaire à la surface alliage.

L'écriture des équations de mouvement (2. 4), pour un atome d'or appartenant à la région de volume permet de déterminer la dynamique vibrationnelle en volume du substrat d'or, loin de la région de surface alliage considérée. Dans cette étude, on va considérer les premiers et seconds voisins, dans le cadre de l'approximation harmonique associée au modèle des forces centrales. Suivant les trois directions cartésiennes (x , y , et z), on trouve le système d'équations de mouvement suivant :

$$\begin{aligned} & [\Omega^2 - 2(2 + \lambda_0) + 3 \cos \varphi_y \cos 3\varphi_x + (1/6) \cos \varphi_y (\zeta e^{i\varphi_x} + \zeta^{-1} e^{-i\varphi_x}) + (2\lambda_0/3)(\zeta e^{i4\varphi_x} \\ & + \zeta^{-1} e^{-i4\varphi_x}) + (1/3)(1 + \lambda_0 \cos 2\varphi_y) (\zeta e^{-i2\varphi_x} + \zeta^{-1} e^{i2\varphi_x})]u_x(A) \\ & + [(\sqrt{3}/6) i \sin \varphi_y (\zeta e^{i\varphi_x} - \zeta^{-1} e^{-i\varphi_x}) - \sqrt{3} \sin \varphi_y \sin 3\varphi_x \\ & - (\sqrt{3}/3)\lambda_0 i \sin 2\varphi_y (\zeta e^{-i2\varphi_x} - \zeta^{-1} e^{i2\varphi_x})]u_y(A) + [(\sqrt{2}/3) \cos \varphi_y (\zeta e^{i\varphi_x} \\ & + \zeta^{-1} e^{-i\varphi_x}) - (\sqrt{2}/3)(1 + \lambda_0 \cos 2\varphi_y) (\zeta e^{-i2\varphi_x} + \zeta^{-1} e^{i2\varphi_x}) \\ & + (\sqrt{2}\lambda_0/3) (\zeta e^{i4\varphi_x} + \zeta^{-1} e^{-i4\varphi_x})]u_z(A) = 0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & [(\sqrt{3}/6) i \sin \varphi_y (\zeta e^{i\varphi_x} - \zeta^{-1} e^{-i\varphi_x}) - \sqrt{3} \sin \varphi_y \sin 3\varphi_x - (\sqrt{3}/3)\lambda_0 i \sin 2\varphi_y (\zeta e^{-i2\varphi_x} \\ & - \zeta^{-1} e^{i2\varphi_x})]u_x(A) + [\Omega^2 - 2(2 + \lambda_0) + \cos \varphi_y \cos 3\varphi_x \\ & + 2\cos 2\varphi_y + (1/2) \cos \varphi_y (\zeta e^{i\varphi_x} + \zeta^{-1} e^{-i\varphi_x}) + \lambda_0 \cos 2\varphi_y (\zeta e^{i2\varphi_x} \\ & + \zeta^{-1} e^{-i2\varphi_x})]u_y(A) + [(\sqrt{6}/3) i \sin \varphi_y (\zeta e^{i\varphi_x} - \zeta^{-1} e^{-i\varphi_x}) \\ & + (\sqrt{6}/3)\lambda_0 i \sin 2\varphi_y (\zeta e^{-i2\varphi_x} - \zeta^{-1} e^{i2\varphi_x})]u_z(A) = 0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & [(\sqrt{2}/3) \cos \varphi_y (\zeta e^{i\varphi_x} + \zeta^{-1} e^{-i\varphi_x}) - (\sqrt{2}/3)(1 + \lambda_0 \cos 2\varphi_y) (\zeta e^{-i2\varphi_x} + \zeta^{-1} e^{i2\varphi_x}) \\ & + (\sqrt{2}\lambda_0/3)(\zeta e^{i4\varphi_x} + \zeta^{-1} e^{-i4\varphi_x})]u_x(A) \\ & + [(\sqrt{6}/3) i \sin \varphi_y (\zeta e^{i\varphi_x} - \zeta^{-1} e^{-i\varphi_x}) \\ & + (\sqrt{6}/3) \lambda_0 i \sin 2\varphi_y (\zeta e^{-i2\varphi_x} - \zeta^{-1} e^{i2\varphi_x})]u_y(A) + [\Omega^2 - 2(2 + \lambda_0) \\ & + (4/3) \cos \varphi_y (\zeta e^{i\varphi_x} + \zeta^{-1} e^{-i\varphi_x}) + (\lambda_0/3)(\zeta e^{i4\varphi_x} + \zeta^{-1} e^{-i4\varphi_x}) \\ & + (2/3)(1 + \lambda_0 \cos 2\varphi_y)(\zeta e^{-i2\varphi_x} + \zeta^{-1} e^{i2\varphi_x})]u_z(A) = 0 \end{aligned} \quad (5. 1)$$

où $\Omega^2 = (M_{Au}/K_1) \omega^2$ symbolise la fréquence normalisée, $\lambda_0 = (K_2/K_1)$ le rapport des constantes de force premier et second voisins K_1, K_2 respectivement, et ζ le facteur de phase générique pour la surface, satisfaisant la condition d'évanescence suivant la direction cartésienne z . Les facteurs de phases suivant les directions x et y sont définis par $\varphi_x = (a/2\sqrt{6}) q_x$ et $\varphi_y = (a/2\sqrt{2}) q_y$, q_x et q_y étant les composantes suivant x et y du vecteur d'onde du réseau réciproque.

Les trois équations de mouvement précédentes peuvent être réécrites sous une forme matricielle de la manière suivante :

$$[\Omega^2 I - D(e^{i\varphi_x}, e^{i\varphi_y}, \zeta, \lambda_0)]u = 0 \quad (5. 2)$$

où D représente la matrice dynamique en volume de taille (3×3) , et I est une matrice identité de même rang que la matrice D .

La condition mathématique pour que le système matriciel homogène (5. 2) ait des solutions non triviales est que le déterminant soit nul, soit :

$$\det[\Omega^2 I - D(e^{\varphi_x}, e^{\varphi_y}, \zeta, \lambda_0)] = 0 \quad (5. 3)$$

Cette équation peut se mettre sous forme d'une équation caractéristique séculaire de degré 6 en ζ , à savoir :

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

où les coefficients A_n sont des fonctions de Ω , φ_x , φ_y , et λ_0 . En outre, la symétrie de notre modèle en volume permet de constater que si ζ est solution de l'équation (5. 4), le facteur de phase ζ^{-1} l'est aussi.

Afin de satisfaire la condition d'évanescence qui est, $\zeta < 1$, on ne doit prendre que les 3 valeurs physiquement acceptable pour ζ parmi les racines de l'équation (5. 4). Le champ d'évanescence est alors rigoureusement déterminé en volume pour le système de surface alliage considéré $Au(111) - (\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ - Pd$, puisque ces solutions constituent dans l'espace $\{\Omega, \varphi_x, \varphi_y\}$ la base des modes évanescents.

5.3.2 Matrice dynamique du système de surface alliage ordonnée

Au(111) – ($\sqrt{3}\mathbf{x}\sqrt{3}$)R30° – Pd

Les équations linéaires du mouvement gouvernant les déplacements vibrationnels des atomes des différents sites dans ce système, contenue de l'équation (2. 4), sont données dans l'approximation harmonique qui est valide pour des températures bien au-dessous de la température de transition du solide liquide des deux matériaux métalliques, à savoir 1828 K pour le palladium et 1337 K pour l'or.

Dans notre approche théorique, pour la détermination des constantes de forces appropriées entre atomes premiers et deuxièmes voisins dans le système de surface alliage ordonné définis précédemment, on utilise les résultats numériques donnés par les premiers principaux calculs de *Wu et al* [31], où ils calculent les constantes de forces pour un certain nombre de liaisons métal-métal à structure cubique à faces centrées, y compris ceux du Au – Au et Au – Pd, et cela, en utilisant une méthode dite Vienna ab initio simulation package (VASP), qui implémente une approche dite Blochl's projector augmented wave (PAW) dans l'approximation de densité local (local density approximation, LDA). Leurs résultats sont donnés en fonction de la longueur de liaison entre les sites atomiques correspondants.

Type de paire	Longueurs des liaisons (Å)	Constantes de force (J.m ⁻²)
(Au – Au) ¹	2.88	35.9
(Au – Au) ²	4.08	02.9
(Pd – Pd) ¹	2.75	44.5
(Pd – Pd) ²	3.89	03.6
(Au – Pd) ¹	2.82	54.4
(Au – Pd) ²	3.98	03.9

Tab. 5. 1 : Les constantes de forces premiers et seconds voisins calculées à partir de la référence de *Wu et al* [19]. en fonction des longueurs des liaisons atomiques.

Compte tenu de la structure cristalline aux frontières de la surface alliage métallique considérée, et toute en négligeant les effets de relaxation ou de reconstruction, nous sommes en mesure de déterminer les valeurs numériques des constantes de forces nécessaire pour nos calculs numériques. Nous avons regrouper dans le tableau 5. 1, ci-dessus, les résultats que

nous avons obtenus pour les paires de liaison atomiques $(\text{Au} - \text{Au})^1$, $(\text{Au} - \text{Au})^2$, $(\text{Pd} - \text{Pd})^1$, $(\text{Pd} - \text{Pd})^2$, $(\text{Au} - \text{Pd})^1$, $(\text{Au} - \text{Pd})^2$.

La matrice dynamique M_d du système de surface alliage métallique ordonnée $\text{Au}(111) - (\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ - \text{Pd}$, trouve alors son origine dans l'écriture des équations de mouvement vibrationnel des atomes (A), (B), (C), (D), et (E), indiqués sur la figure 5. 4, ci-dessous. Ces atomes sont choisis de telle manière qu'ils appartiennent à la zone de surface ainsi que à la zone de raccordement possédant un environnement de la région de volume.

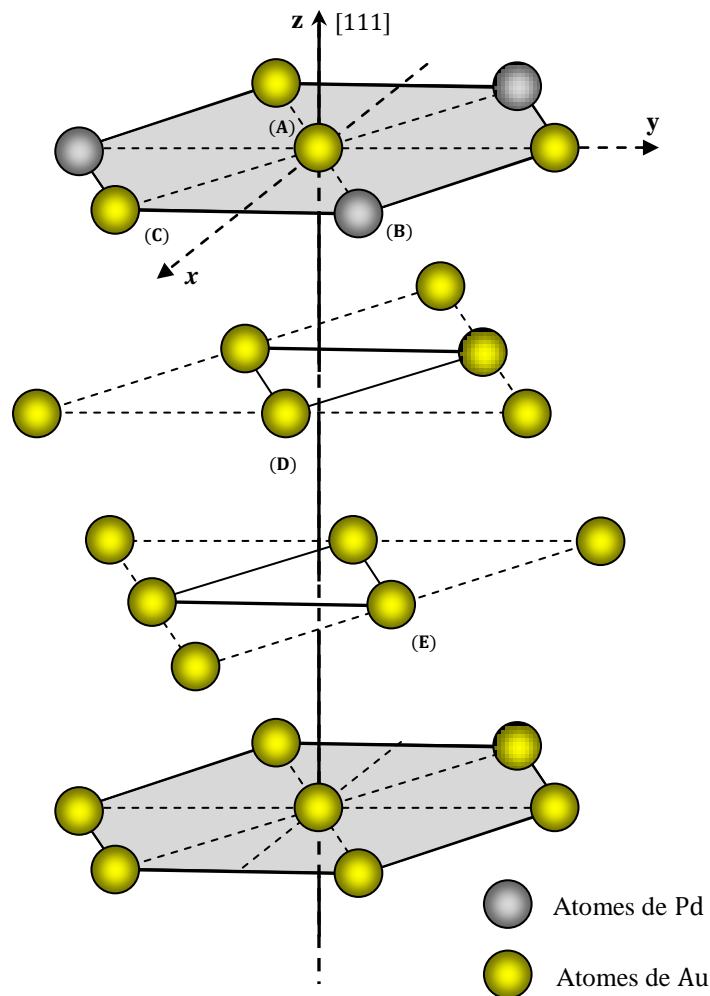


Fig. 5. 4 : Schéma représentatif de l'environnement atomique de la surface alliage ordonnée $\text{Au}(111) - (\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ - \text{Pd}$ jusqu'au quatrième plan atomique, montrant les atomes (A), (B), (C), (D), et (E), pour lesquels les équations de mouvement sont écrites.

L'ensemble des équations de mouvement vibrationnel des atomes définit précédemment constituera un système linéaire homogène. Celui-ci, peut se mettre sous forme d'une matrice

rectangulaire M_d , contenant plus d'inconnus (18 inconnus) que d'équations (15 équations) telle que :

$$[M_d]|u\rangle = |0\rangle \quad (5. 5)$$

avec,

$$\dim [M_d] = 15 \times 18$$

$$\dim |u\rangle = 18 \times 1$$

$$\dim |0\rangle = 15 \times 1$$

où $|u\rangle$ est un vecteur colonne décrivant les déplacements vibrationnels, de tous les atomes d'une maille élémentaire de la zone considérée.

Dans la page suivante, nous avons regroupé dans un tableau, les éléments de la matrice défaut M_d trouvée.

d_1	0	0	d_2	d_3	0	d_4	d_5	0	d_6	d_7	d_8	0	0	0	0	0	0	0
0	d_9	0	d_3	d_{10}	0	d_5	d_{11}	0	d_7	d_{12}	d_{13}	0	0	0	0	0	0	0
0	0	d_{14}	0	0	0	0	0	0	d_8	d_{13}	d_{15}	0	0	0	0	0	0	0
d_{16}	d_{17}	0	d_{18}	0	0	d_{19}	d_{20}	0	d_{21}	d_{22}	d_{23}	0	0	0	0	0	0	0
d_{17}	d_{24}	0	0	d_{18}	0	d_{20}	d_{25}	0	d_{22}	d_{26}	d_{27}	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	d_{28}	0	0	0	d_{23}	d_{27}	d_{29}	0	0	0	0	0	0	0
d_{30}	d_{31}	0	d_{32}	d_{33}	0	d_{34}	0	0	d_{35}	d_{36}	d_{37}	0	0	0	0	0	0	0
d_{31}	d_{38}	0	d_{33}	d_{39}	0	0	d_{34}	0	d_{36}	d_{40}	d_{41}	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	d_{14}	d_{37}	d_{41}	d_{42}	0	0	0	0	0	0	0
d_{43}	0	d_{44}	d_{45}	d_{46}	d_{47}	d_{48}	d_{49}	d_{50}	d_{51}	d_{52}	d_{53}	d_{54}	d_{55}	d_{56}	0	0	0	0
0	0	0	d_{46}	d_{57}	d_{58}	d_{49}	d_{59}	d_{60}	d_{52}	d_{61}	d_{62}	d_{55}	d_{63}	d_{64}	0	0	0	0
d_{44}	0	d_{65}	d_{47}	d_{58}	d_{66}	d_{50}	d_{60}	d_{67}	d_{53}	d_{62}	d_{68}	d_{56}	d_{64}	d_{69}	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0	d_{70}	d_{71}	d_{72}	d_{73}	d_{74}	0	0	0	0	d_{77}
0	0	0	0	0	0	0	0	0	d_{71}	d_{78}	d_{79}	d_{74}	d_{80}	0	0	0	0	d_{82}
0	0	0	0	0	0	0	0	0	d_{72}	d_{79}	d_{83}	0	0	d_{84}	0	0	0	d_{85}

avec :

$$d_1 = \Omega^2 - \lambda_3 - (\lambda_2/2) - (3/2)(\lambda_1 + \lambda_4)$$

$$d_2 = (3\lambda_4/4)(1 + \cos 6\varphi_x - i \sin 6\varphi_x)$$

$$d_3 = (\sqrt{3}\lambda_4/4)(1 - \cos 6\varphi_x + i \sin 6\varphi_x)$$

$$d_4 = (3\lambda_1/4)(1 + \cos 6\varphi_x - i \sin 6\varphi_x)$$

$$d_5 = (-\sqrt{3}\lambda_1/4)(1 - \cos 6\varphi_x + i \sin 6\varphi_x)$$

$$d_6 = (\lambda_2/3) + (\lambda_3/3) \cos 2\varphi_y + (2\lambda_3/3)(\cos 6\varphi_x - i \sin 6\varphi_x) + (\lambda_2/6) \cos \varphi_y (\cos 3\varphi_x - i \sin 3\varphi_x)$$

$$d_7 = (\sqrt{3}\lambda_3/3)i \sin 2\varphi_y - (\sqrt{3}\lambda_2/6) i \sin \varphi_y [\cos 3\varphi_x - i \sin 3\varphi_x]$$

$$d_8 = -(\sqrt{2}\lambda_2/3) - (\sqrt{2}\lambda_3/3) \cos 2\varphi_y + (\sqrt{2}\lambda_3/3)(\cos 6\varphi_x - i \sin 6\varphi_x) + (\sqrt{2}\lambda_2/3) \cos \varphi_y (\cos 3\varphi_x - i \sin 3\varphi_x)$$

$$d_9 = \Omega^2 - \lambda_3 - (\lambda_2/2) - (3/2)(\lambda_1 + \lambda_4) - \lambda_1(\cos 2\varphi_y + i \sin 2\varphi_y)$$

$$d_{10} = (\lambda_4/4)(1 + \cos 6\varphi_x - i \sin 6\varphi_x) + \lambda_4[\cos(3\varphi_x + 3\varphi_y) - i \sin(3\varphi_x + 3\varphi_y)]$$

$$d_{11} = (\lambda_1/4)(1 + \cos 6\varphi_x - i \sin 6\varphi_x)$$

$$d_{12} = \lambda_3 \cos 2\varphi_y + (\lambda_2/2) \cos \varphi_y (\cos 3\varphi_x - i \sin 3\varphi_x)$$

$$d_{13} = -(2\lambda_3/\sqrt{6})i \sin 2\varphi_y - (2\lambda_2/\sqrt{6})i \sin \varphi_y [\cos 3\varphi_x - i \sin 3\varphi_x]$$

$$d_{14} = \Omega^2 - (\lambda_3 + 2\lambda_2)$$

$$d_{15} = (2\lambda_2/3) + (2\lambda_3/3) \cos 2\varphi_y + (\lambda_3/3)(\cos 6\varphi_x - i \sin 6\varphi_x) + (4\lambda_2/3) \cos \varphi_y (\cos 3\varphi_x - i \sin 3\varphi_x)$$

$$d_{16} = (3\lambda_4/4)(1 + \cos 6\varphi_x + i \sin 6\varphi_x)$$

$$d_{17} = (\sqrt{3}\lambda_4/4)(1 - \cos 6\varphi_x - i \sin 6\varphi_x)$$

$$d_{18} = e \cdot \Omega^2 - \lambda_6 - 3\lambda_4 - (\lambda_5/2)$$

$$d_{19} = (3\lambda_4/2) \cos 3\varphi_x (\cos 3\varphi_y + i \sin 3\varphi_y)$$

$$d_{20} = (\sqrt{3}\lambda_4/2) i \sin 3\varphi_x (\cos 3\varphi_y + i \sin 3\varphi_y)$$

$$d_{21} = (\lambda_5/12)(1 + \cos 2\varphi_y + i \sin 2\varphi_y) + (\lambda_5/3) [\cos(3\varphi_x + \varphi_y) + i \sin(3\varphi_x + \varphi_y)] + (2\lambda_6/3) [\cos(\varphi_y - 3\varphi_x) + i \sin(\varphi_y - 3\varphi_x)] + (\lambda_6/6) (\cos 3\varphi_x + i \sin 3\varphi_x) [\cos 3\varphi_y + \cos \varphi_y + i (\sin 3\varphi_y - \sin \varphi_y)]$$

$$d_{22} = (\sqrt{3}\lambda_5/12)(1 - \cos 2\varphi_y - i \sin 2\varphi_y) + (\sqrt{3}\lambda_6/6) (\cos 3\varphi_x + i \sin 3\varphi_x) [\cos 3\varphi_y - \cos \varphi_y + i (\sin 3\varphi_y + \sin \varphi_y)]$$

$$\begin{aligned}
d_{23} &= (\sqrt{2} \lambda_5/6)(1 + \cos 2 \varphi_y + i \sin 2 \varphi_y) - (\sqrt{2} \lambda_5/3) \cos(3 \varphi_x + \varphi_y) + i \sin(3 \varphi_x \\
&\quad + \varphi_y)] + (\sqrt{2} \lambda_6/3) [\cos(\varphi_y - 3 \varphi_x) + i \sin(\varphi_y - 3 \varphi_x)] \\
&\quad - (\sqrt{2} \lambda_6/6) (\cos 3 \varphi_x + i \sin 3 \varphi_x) [\cos 3 \varphi_y + \cos \varphi_y + i. (\sin 3 \varphi_y - \sin \varphi_y)] \\
d_{24} &= (\lambda_4/4)(1 + \cos 6 \varphi_x + i \sin 6 \varphi_x) + \lambda_4 [\cos(3 \varphi_x + 3 \varphi_y) + i \sin(3 \varphi_x + 3 \varphi_y)] \\
d_{25} &= \lambda_4 + (\lambda_4/2) \cos 3 \varphi_x (\cos 3 \varphi_y + i \sin 3 \varphi_y) \\
d_{26} &= (\lambda_5/4)(1 + \cos 2 \varphi_y + i \sin 2 \varphi_y) + (\lambda_6/2) (\cos 3 \varphi_x + i \sin 3 \varphi_x) [\cos 3 \varphi_y + \cos \varphi_y \\
&\quad + i. (\sin 3 \varphi_y - \sin \varphi_y)] \\
d_{27} &= (\lambda_5/\sqrt{6})(1 - \cos 2 \varphi_y - i \sin 2 \varphi_y) - (\lambda_6/\sqrt{6}) (\cos 3 \varphi_x \\
&\quad + i \sin 3 \varphi_x) [\cos 3 \varphi_y - \cos \varphi_y + i. (\sin 3 \varphi_y + \sin \varphi_y)] \\
d_{28} &= e. \Omega^2 - (\lambda_6 + 2 \lambda_5) \\
d_{29} &= (2 \lambda_5/3)(1 + \cos 2 \varphi_y + i \sin 2 \varphi_y) + (2 \lambda_5/3) [\cos(3 \varphi_x + \varphi_y) + i \sin(3 \varphi_x + \varphi_y)] \\
&\quad + (\lambda_6/3) [\cos(\varphi_y - 3 \varphi_x) + i \sin(\varphi_y - 3 \varphi_x)] + (\lambda_6/3) (\cos 3 \varphi_x \\
&\quad + i \sin 3 \varphi_x) [\cos 3 \varphi_y + \cos \varphi_y + i. (\sin 3 \varphi_y - \sin \varphi_y)] \\
d_{30} &= (3 \lambda_1/4)(1 + \cos 6 \varphi_x + i \sin 6 \varphi_x) \\
d_{31} &= -(\sqrt{3} \lambda_1/4) (1 - \cos 6 \varphi_x - i \sin 6 \varphi_x) \\
d_{32} &= (3 \lambda_4/2) \cos 3 \varphi_x (\cos 3 \varphi_y - i \sin 3 \varphi_y) \\
d_{33} &= -(\sqrt{3} \lambda_4/2) i \sin 3 \varphi_x (\cos 3 \varphi_y - i \sin 3 \varphi_y) \\
d_{34} &= \Omega^2 - (3/2)(\lambda_1 + \lambda_4) - \lambda_3 - (\lambda_2/2) \\
d_{35} &= (\lambda_2/12)(1 + \cos 2 \varphi_y - i \sin 2 \varphi_y) + (\lambda_2/3) [\cos(3 \varphi_x - \varphi_y) + i \sin(3 \varphi_x - \varphi_y)] \\
&\quad + (2 \lambda_3/3) [\cos(3 \varphi_x + \varphi_y) - i \sin(3 \varphi_x + \varphi_y)] + (\lambda_3/6) (\cos 3 \varphi_x \\
&\quad + i \sin 3 \varphi_x) [\cos 3 \varphi_y + \cos \varphi_y + i. (\sin \varphi_y - \sin 3 \varphi_y)] \\
d_{36} &= -(\sqrt{3} \lambda_2/12)(1 - \cos 2 \varphi_y + i \sin 2 \varphi_y) + (\sqrt{3} \lambda_3/6) (\cos 3 \varphi_x \\
&\quad + i \sin 3 \varphi_x) [\cos \varphi_y - \cos 3 \varphi_y + i. (\sin 3 \varphi_y + \sin \varphi_y)] \\
d_{37} &= (\sqrt{2} \lambda_2/6)(1 + \cos 2 \varphi_y - i \sin 2 \varphi_y) - (\sqrt{2} \lambda_2/3) [\cos(3 \varphi_x - \varphi_y) + i \sin(3 \varphi_x \\
&\quad - \varphi_y)] + (\sqrt{2} \lambda_3/3) [\cos(3 \varphi_x + \varphi_y) - i \sin(3 \varphi_x + \varphi_y)] \\
&\quad - (\sqrt{2} \lambda_3/6) (\cos 3 \varphi_x + i \sin 3 \varphi_x) [\cos \varphi_y + \cos 3 \varphi_y + i. (\sin \varphi_y \\
&\quad - \sin 3 \varphi_y)] \\
d_{38} &= (\lambda_1/4)(1 + \cos 6 \varphi_x + i \sin 6 \varphi_x) + \lambda_1 [\cos(3 \varphi_x - 3 \varphi_y) + i \sin(3 \varphi_x - 3 \varphi_y)] \\
d_{39} &= (\lambda_4/2) \cos 3 \varphi_x (\cos 3 \varphi_y - i \sin 3 \varphi_y)
\end{aligned}$$

$$d_{40} = (\lambda_2/4)(1 + \cos 2\varphi_y - i \sin 2\varphi_y) + (\lambda_3/2) (\cos 3\varphi_x + i \sin 3\varphi_x) [\cos \varphi_y + \cos 3\varphi_y + i. (\sin \varphi_y - \sin 3\varphi_y)]$$

$$d_{41} = -(\lambda_2/\sqrt{6})(1 - \cos 2\varphi_y + i \sin 2\varphi_y) - (\lambda_3/\sqrt{6}) (\cos 3\varphi_x + i \sin 3\varphi_x) [\cos \varphi_y - \cos 3\varphi_y + i. (\sin \varphi_y + \sin 3\varphi_y)]$$

$$d_{42} = (2\lambda_2/3)(1 + \cos 2\varphi_y - i \sin 2\varphi_y) + (2\lambda_2/3) [\cos(3\varphi_x - \varphi_y) + i \sin(3\varphi_x - \varphi_y)] + (\lambda_3/3) [\cos(3\varphi_x + \varphi_y) - i \sin(3\varphi_x + \varphi_y)] + (\lambda_3/3) (\cos 3\varphi_x + i \sin 3\varphi_x) [\cos \varphi_y + \cos 3\varphi_y + i. (\sin \varphi_y - \sin 3\varphi_y)]$$

$$d_{43} = (\lambda_2/3) + (2\lambda_3/3) [\cos 6\varphi_x + i. \sin 6\varphi_x]$$

$$d_{44} = -(\sqrt{2}\lambda_2/3) + (\sqrt{2}\lambda_3/3) [\cos 6\varphi_x + i. \sin 6\varphi_x]$$

$$d_{45} = (\lambda_5/12) + (\lambda_6/6) [\cos(3\varphi_x + 3\varphi_y) - i \sin(3\varphi_x + 3\varphi_y)]$$

$$d_{46} = (\sqrt{3}\lambda_5/12) + (\sqrt{3}\lambda_6/6) [\cos(3\varphi_x + 3\varphi_y) - i \sin(3\varphi_x + 3\varphi_y)]$$

$$d_{47} = (\sqrt{2}\lambda_5/6) - (\sqrt{2}\lambda_6/6) [\cos(3\varphi_x + 3\varphi_y) - i \sin(3\varphi_x + 3\varphi_y)]$$

$$d_{48} = (\lambda_2/12) + (\lambda_3/6) [\cos(3\varphi_y - 3\varphi_x) + i \sin(3\varphi_y - 3\varphi_x)]$$

$$d_{49} = -(\sqrt{3}\lambda_2/12) - (\sqrt{3}\lambda_3/6) [\cos(3\varphi_y - 3\varphi_x) + i \sin(3\varphi_y - 3\varphi_x)]$$

$$d_{50} = (\sqrt{2}\lambda_2/6) - (\sqrt{2}\lambda_3/6) [\cos(3\varphi_y - 3\varphi_x) + i \sin(3\varphi_y - 3\varphi_x)]$$

$$d_{51} = \Omega^2 - (7/2) - \lambda_0 - (1/12)(\lambda_5 + 5\lambda_2) - (1/6)(\lambda_6 + 5\lambda_3) + 3 \cos \varphi_y \cos 3\varphi_x$$

$$d_{52} = (\sqrt{3}/12) (\lambda_2 - \lambda_5) + (\sqrt{3}/6) (\lambda_3 - \lambda_6) - \sqrt{3} \sin \varphi_y \sin 3\varphi_x$$

$$d_{53} = (\sqrt{2}/6)(\lambda_2 + \lambda_6 - \lambda_3 - \lambda_5)$$

$$d_{54} = (1/12)(1 + \cos 2\varphi_y - i \sin 2\varphi_y) + (1/3) [\cos(3\varphi_x - \varphi_y) + i \sin(3\varphi_x - \varphi_y)] + (2\lambda_0/3) [\cos(3\varphi_x + \varphi_y) - i \sin(3\varphi_x + \varphi_y)] + (\lambda_0/6) (\cos 3\varphi_x + i \sin 3\varphi_x) [\cos \varphi_y + \cos 3\varphi_y + i. (\sin \varphi_y - \sin 3\varphi_y)]$$

$$d_{55} = -(\sqrt{3}/12) (1 - \cos 2\varphi_y + i \sin 2\varphi_y) + (\sqrt{3}\lambda_6/6) (\cos 3\varphi_x + i \sin 3\varphi_x) [\cos \varphi_y - \cos 3\varphi_y + i. (\sin \varphi_y + \sin 3\varphi_y)]$$

$$d_{56} = (\sqrt{2}/6)(1 + \cos 2\varphi_y - i \sin 2\varphi_y) - (\sqrt{2}/3) [\cos(3\varphi_x - \varphi_y) + i \sin(3\varphi_x - \varphi_y)] + (\sqrt{2}\lambda_0/3) [\cos(3\varphi_x + \varphi_y) - i \sin(3\varphi_x + \varphi_y)] - (\sqrt{2}\lambda_0/6) (\cos 3\varphi_x + i \sin 3\varphi_x) [\cos \varphi_y + \cos 3\varphi_y + i. (\sin \varphi_y - \sin 3\varphi_y)]$$

$$d_{57} = (\lambda_5/4) + (\lambda_6/2) [\cos(3\varphi_x + 3\varphi_y) - i \sin(3\varphi_x + 3\varphi_y)]$$

$$d_{58} = (\lambda_5/\sqrt{6}) - (\lambda_6/\sqrt{6}) [\cos(3\varphi_x + 3\varphi_y) - i \sin(3\varphi_x + 3\varphi_y)]$$

$$d_{59} = (\lambda_2/4) + (\lambda_3/2) [\cos(3\varphi_y - 3\varphi_x) + i \sin(3\varphi_y - 3\varphi_x)]$$

$$d_{60} = -(\lambda_2/\sqrt{6}) + (\lambda_3/\sqrt{6}) [\cos(3\varphi_y - 3\varphi_x) + i \sin(3\varphi_y - 3\varphi_x)]$$

$$d_{61} = \Omega^2 - (7/2)\lambda_0 - (1/4)(\lambda_2 + \lambda_5) - (1/2)(\lambda_3 + \lambda_6) + 2 \cos 2\varphi_y + \cos \varphi_y \cos 3\varphi_x$$

$$d_{62} = (1/\sqrt{6})(\lambda_2 + \lambda_6 - \lambda_3 - \lambda_5)$$

$$d_{63} = (1/4)(1 + \cos 2\varphi_y - i \sin 2\varphi_y) + (\lambda_0/2) (\cos 3\varphi_x + i \sin 3\varphi_x) [\cos \varphi_y + \cos 3\varphi_y + i. (\sin \varphi_y - \sin 3\varphi_y)]$$

$$d_{64} = -(1/\sqrt{6})(1 - \cos 2\varphi_y + i \sin 2\varphi_y) - (\lambda_0/\sqrt{6}) (\cos 3\varphi_x + i \sin 3\varphi_x) [\cos \varphi_y - \cos 3\varphi_y + i. (\sin \varphi_y + \sin 3\varphi_y)]$$

$$d_{65} = (2\lambda_2/3) + (\lambda_3/3) [\cos 6\varphi_x + i. \sin 6\varphi_x]$$

$$d_{66} = (2\lambda_5/3) + (\lambda_6/3) [\cos(3\varphi_x + 3\varphi_y) - i \sin(3\varphi_x + 3\varphi_y)]$$

$$d_{67} = (2\lambda_2/3) - (\lambda_3/3) [\cos(3\varphi_y - 3\varphi_x) + i \sin(3\varphi_y - 3\varphi_x)]$$

$$d_{68} = \Omega^2 - 2 - \lambda_0 - (\lambda_6/3) - (2/3)(\lambda_3 + \lambda_5 + 2\lambda_2)$$

$$d_{69} = (2/3)(1 + \cos 2\varphi_y - i \sin 2\varphi_y) + (2/3) [\cos(3\varphi_x - \varphi_y) + i \sin(3\varphi_x - \varphi_y)] + (\lambda_0/3) [\cos(3\varphi_x + \varphi_y) - i \sin(3\varphi_x + \varphi_y)] + (\lambda_0/3) (\cos 3\varphi_x + i \sin 3\varphi_x) [\cos \varphi_y + \cos 3\varphi_y + i. (\sin \varphi_y - \sin 3\varphi_y)]$$

$$d_{70} = (1/12)(1 + \cos 2\varphi_y + i \sin 2\varphi_y) + (2\lambda_0/3) [\cos(3\varphi_x + \varphi_y) + i \sin(3\varphi_x + \varphi_y)] + (1/3) [\cos(\varphi_y - 3\varphi_x) + i \sin(\varphi_y - 3\varphi_x)] + (\lambda_0/6) (\cos 3\varphi_x - i \sin 3\varphi_x) [\cos 3\varphi_y + \cos \varphi_y + i. (\sin 3\varphi_y - \sin \varphi_y)]$$

$$d_{71} = -(\sqrt{3}/12) (1 - \cos 2\varphi_y - i \sin 2\varphi_y) - (\sqrt{3} \lambda_0/6) (\cos 3\varphi_x - i \sin 3\varphi_x) [\cos 3\varphi_y - \cos \varphi_y + i. (\sin 3\varphi_y + \sin \varphi_y)]$$

$$d_{72} = (\sqrt{2}/6)(1 + \cos 2\varphi_y + i \sin 2\varphi_y) + (\sqrt{2} \lambda_0/3) [\cos(3\varphi_x + \varphi_y) + i \sin(3\varphi_x + \varphi_y)] - (\sqrt{2}/3) [\cos(\varphi_y - 3\varphi_x) + i \sin(\varphi_y - 3\varphi_x)] - (\sqrt{2} \lambda_0/6) (\cos 3\varphi_x - i \sin 3\varphi_x) [\cos 3\varphi_y + \cos \varphi_y + i. (\sin 3\varphi_y - \sin \varphi_y)]$$

$$d_{73} = \Omega^2 - 2(2 + \lambda_0) + 3 \cos \varphi_y \cos 3\varphi_x$$

$$d_{74} = -\sqrt{3} \sin \varphi_y \sin 3\varphi_x$$

$$d_{75} = (1/12)(1 + \cos 2\varphi_y + i \sin 2\varphi_y) + (1/3) [\cos(3\varphi_x + \varphi_y) + i \sin(3\varphi_x + \varphi_y)] + (2\lambda_0/3) [\cos(\varphi_y - 3\varphi_x) + i \sin(\varphi_y - 3\varphi_x)] + (\lambda_0/6) (\cos 3\varphi_x - i \sin 3\varphi_x) [\cos 3\varphi_y + \cos \varphi_y + i. (\sin 3\varphi_y - \sin \varphi_y)]$$

$$d_{76} = (\sqrt{3}/12) (1 - \cos 2\varphi_y - i \sin 2\varphi_y) + (\sqrt{3} \lambda_0/6) (\cos 3\varphi_x + i \sin 3\varphi_x) [\cos 3\varphi_y - \cos \varphi_y + i. (\sin 3\varphi_y + \sin \varphi_y)]$$

$$d_{77} = (\sqrt{2}/6)(1 + \cos 2\varphi_y + i \sin 2\varphi_y) - (\sqrt{2}/3) [\cos(3\varphi_x + \varphi_y) + i \sin(3\varphi_x + \varphi_y)] \\ + (\sqrt{2}\lambda_0/3) [\cos(\varphi_y - 3\varphi_x) + i \sin(\varphi_y - 3\varphi_x)] - (\sqrt{2}\lambda_0/6) (\cos 3\varphi_x \\ + i \sin 3\varphi_x) [\cos 3\varphi_y + \cos \varphi_y + i. (\sin 3\varphi_y - \sin \varphi_y)]$$

$$d_{78} = (1/4)(1 + \cos 2\varphi_y + i \sin 2\varphi_y) + (\lambda_0/2) (\cos 3\varphi_x - i \sin 3\varphi_x) [\cos 3\varphi_y + \cos \varphi_y \\ + i. (\sin 3\varphi_y - \sin \varphi_y)]$$

$$d_{79} = -(1/\sqrt{6})(1 - \cos 2\varphi_y - i \sin 2\varphi_y) + (\lambda_0/\sqrt{6}) (\cos 3\varphi_x \\ - i \sin 3\varphi_x) [\cos 3\varphi_y - \cos \varphi_y + i. (\sin 3\varphi_y + \sin \varphi_y)]$$

$$d_{80} = \Omega^2 - 2(2 + \lambda_0) + 2 \cos 2\varphi_y + \cos \varphi_y \cos 3\varphi_x$$

$$d_{81} = (1/4)(1 + \cos 2\varphi_y + i \sin 2\varphi_y) + (\lambda_0/2) (\cos 3\varphi_x + i \sin 3\varphi_x) [\cos 3\varphi_y + \cos \varphi_y \\ + i. (\sin 3\varphi_y - \sin \varphi_y)]$$

$$d_{82} = (1/\sqrt{6}) (1 - \cos 2\varphi_y - i \sin 2\varphi_y) - (\lambda_0/\sqrt{6}) (\cos 3\varphi_x \\ + i \sin 3\varphi_x) [\cos 3\varphi_y - \cos \varphi_y + i. (\sin 3\varphi_y + \sin \varphi_y)]$$

$$d_{83} = (2/3)(1 + \cos 2\varphi_y + i \sin 2\varphi_y) + (\lambda_0/3) [\cos(3\varphi_x + \varphi_y) + i \sin(3\varphi_x + \varphi_y)] \\ + (2/3) [\cos(\varphi_y - 3\varphi_x) + i \sin(\varphi_y - 3\varphi_x)] + (\lambda_0/3) (\cos 3\varphi_x \\ - i \sin 3\varphi_x) [\cos 3\varphi_y + \cos \varphi_y + i. (\sin 3\varphi_y - \sin \varphi_y)]$$

$$d_{84} = \Omega^2 - 2(2 + \lambda_0)$$

$$d_{85} = (2/3)(1 + \cos 2\varphi_y + i \sin 2\varphi_y) + (2/3) [\cos(3\varphi_x + \varphi_y) + i \sin(3\varphi_x + \varphi_y)] \\ + (\lambda_0/3) [\cos(\varphi_y - 3\varphi_x) + i \sin(\varphi_y - 3\varphi_x)] + (\lambda_0/3) (\cos 3\varphi_x \\ + i \sin 3\varphi_x) [\cos 3\varphi_y + \cos \varphi_y + i. (\sin 3\varphi_y - \sin \varphi_y)]$$

et $e = [M_{Pd}/M_{Cu}]$

Les termes $\lambda_0, \lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \lambda_4,$ et $\lambda_5,$ dans ces expressions représentent les rapports des constantes de forces utilisées en surface à celle du volume K_1 entre premier voisins.

5. 3. 3 Matrice de raccordement

Cette partie de notre étude a pour but d'établir les relations de raccordement entre les déplacements vibrationnels, des atomes appartenant au domaine de la surface alliage Au(111) - $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ - Pd, et les champs vibrationnels des modes évanescents en volume. Pour se faire, nous allons représenter les déplacements atomiques des sites appartenant à la région de raccordement par une combinaison linéaire de vecteur $\{\mathbf{R}\}$

définissant un espace fini. La connaissance des facteurs de phase $[\zeta, 1/\zeta]$, caractérisant les modes évanescents dus à la présence de la surface alliage, et déterminés à partir de l'étude précédente effectuée en volume, permet de faire cet état de raccordement.

Pour un atome appartenant à la région de raccordement de notre système de surface alliage, on peut décrire ses déplacements vibrationnels à l'aide de la relation suivante :

$$u_\alpha(n_x, n_y, n_z) = \sum_i^{i=3} \zeta_i^{n_z} A(\alpha, i) R \quad (5.6)$$

dans laquelle α , représente une des trois directions cartésiennes et $A(\alpha, i)$, sont les poids pondérés associés aux différents modes évanescents. Ils sont déterminés à l'aide des cofacteurs de la matrice dynamique en volume D définie auparavant.

Le vecteur $|u\rangle$, décrivant les déplacements vibrationnels de tous les atomes d'une maille élémentaire de la zone considérée précédemment dans la figure 5. 4, peut se décomposer en deux parties : l'une est notée par $|irr\rangle$, elle est constituée par les déplacements atomiques des quatre sites irréductibles formant la région de défaut (la surface) c'est-à-dire les atomes (A), (B), (C), et (D). Quand à l'autre qu'on note par $|rac\rangle$, elle est formée par les déplacements associées au site raccordé (E), ceci pour la base $|R\rangle$. Ainsi on écrit :

$$|u\rangle = \begin{pmatrix} |irr\rangle \\ |rac\rangle \end{pmatrix} \quad (5.7)$$

avec,

$$\dim|irr\rangle = (12 \times 1)$$

$$\dim|rac\rangle = (6 \times 1)$$

A partir de là, on peut décrire le raccordement des atomes à l'aide des expressions suivantes :

$$|u\rangle = \begin{pmatrix} |irr\rangle \\ |rac\rangle \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} I_d & 0 \\ 0 & R_1 \\ 0 & R_2 \end{bmatrix} \begin{pmatrix} |irr\rangle \\ |R\rangle \end{pmatrix} \quad (5.8)$$

où I_d est une matrice identité de dimension (12×12) ; et R_1 , et R_2 sont des matrices carrés de dimensions (3×3) données par :

$$R_1 = \begin{bmatrix} \zeta_1^2 A(1,1) & \zeta_2^2 A(1,2) & \zeta_3^2 A(1,3) \\ \zeta_1^2 A(2,1) & \zeta_2^2 A(2,2) & \zeta_3^2 A(2,3) \\ \zeta_1^2 A(3,1) & \zeta_2^2 A(3,2) & \zeta_3^2 A(3,3) \end{bmatrix}$$

$$R_2 = \begin{bmatrix} \zeta_1^3 A(1,1) & \zeta_2^3 A(1,2) & \zeta_3^3 A(1,3) \\ \zeta_1^3 A(2,1) & \zeta_2^3 A(2,2) & \zeta_3^3 A(2,3) \\ \zeta_1^3 A(3,1) & \zeta_2^3 A(3,2) & \zeta_3^3 A(3,3) \end{bmatrix}$$

En mettant $M_R = \begin{bmatrix} I_d & 0 \\ 0 & R_1 \\ 0 & R_2 \end{bmatrix}$, le système d'équation (5.8) peut s'exprimer à l'aide de cette matrice comme suit :

$$|u\rangle = \begin{pmatrix} |irr\rangle \\ |rac\rangle \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} I_d & 0 \\ 0 & R_1 \\ 0 & R_2 \end{bmatrix} \begin{pmatrix} |irr\rangle \\ |R\rangle \end{pmatrix} = M_R \begin{pmatrix} |irr\rangle \\ |R\rangle \end{pmatrix} \quad (5.9)$$

la matrice M_R de dimension (18 x15) est appelée matrice de raccordement.

En utilisant cette relation, on peut réécrire le système d'équations (5.5) de la manière suivantes :

$$[M_d(15 \times 18)] \cdot [M_R(18 \times 15)] \begin{pmatrix} |irr\rangle \\ |R\rangle \end{pmatrix} = |0\rangle \quad (5.10)$$

Soit encore ;

$$[M_s(15 \times 15)] \begin{pmatrix} |irr\rangle \\ |R\rangle \end{pmatrix} = |0\rangle \quad (5.11)$$

avec M_s définit comme étant le produit matriciel des deux matrices M_d et M_R .

Ceci, pour des valeurs des rapport de constantes de forces $\lambda_0, \lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \lambda_4, \lambda_5$, et λ_6 , les modes propres de phonons de surface localisés au voisinage de la surface alliage métallique ordonnée, Au(111) – ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30° – Pd, sont déterminés à l'aide de la relation de compatibilité suivante :

$$\det[M_s(15 \times 15)] = 0 \quad (5.12)$$

5.4 Discussion et interprétation des résultats numériques

5.4.1 Vibrations de la surface alliage $\text{Au}(111) - (\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ - \text{Pd}$

Les propriétés dynamiques du système de surface alliage métallique ordonnée $\text{Au}(111) - (\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ - \text{Pd}$ sont présentées dans cette partie. En particulier, nous avons calculé les phonons de surface du système de surface propre $\text{Au}(111)$ comme système de référence afin d'apprécier les effets des atomes de palladium sur cette surface. Les états de phonons de surface calculés (lignes continues) pour les deux systèmes de surfaces $\text{Au}(111)$ et $\text{Au}(111) - (\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ - \text{Pd}$, sont donnés en général suivant les trois directions de hauts symétries $\overline{\Gamma\text{M}}$, $\overline{\text{MK}}$, et $\overline{\text{K}\Gamma}$ comme indiqué sur les figures 5.5 et 5.6 ci-dessous.

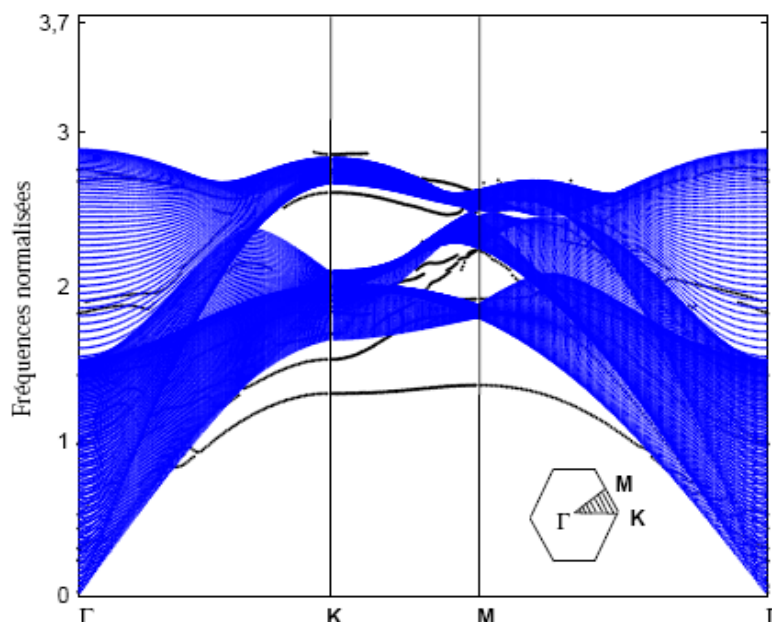


Fig. 5.5 : Les courbes de dispersion des phonons de surface calculées pour le système de surface propre $\text{Au}(111)$ avec la bande des phonons en volume. Les états de surface sont indiqués par les lignes continues.

Les résultats pour le système de surface propre $\text{Au}(111)$ dans la figure 5.5, présentent deux branches de phonons localisées sous la bande des phonons de volume. La plus basse d'entre elle est appelée branche de Rayleigh. Aux plus grandes longueurs d'onde (c'est-à-dire au voisinage du point Γ) ce mode correspond essentiellement aux déformations vibrationnelles verticales de la surface. Cependant, aux plus petites longueurs d'ondes, son caractère vibrationnelle peut changer de manière significative. Cette branche est comparable à celle

calculée précédemment par *Heid et al* en utilisant des méthodes *ab initio* sous l'appellation S_1 [1]. Notons que l'ensemble des résultats théoriques, celui que nous trouvons ici et celui de la référence [1], peuvent être comparés aux résultats expérimentaux de *Harten et al* [32]. Nos résultats montrent une branche de résonance dans la première moitié de l'intervalle $\overline{\Gamma M}$, près de la limite inférieure de la bande de volume, qui devient une branche de phonon de surface dans la deuxième moitié de cet intervalle, en accord avec les données expérimentales. Nos résultats théoriques montrent aussi une résonance dans l'intervalle $\overline{K\Gamma}$ près de la limite inférieure de la bande de volume, dans le référence [1] c'est une branche de phonon de surface, la aussi les données expérimentales sont en accord en partie avec nos résultats et en partie avec ceux de la référence [1] pour cette branche. Par ailleurs, la figure 5. 5 présente aussi des branches de phonon de surface observées à des énergies plus élevées, situées dans les deux régions de gap. Celles-ci, sont également comparables aux branches S_2 et S_3 obtenues dans la référence [32], cependant, elles sont déplacées dans notre travail vers des énergies plus élevées.

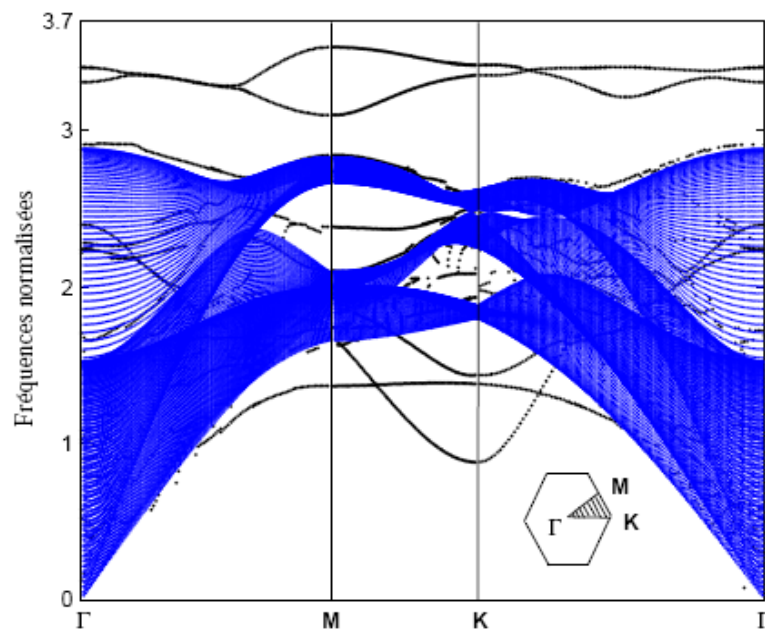


Fig. 5. 6 : Les courbes de dispersion des phonons de surface calculées pour la surface alliage $\text{Au}(111) - (\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ - \text{Pd}$ avec la bande des phonons en volume. Les états de surface sont indiqués par les lignes continues.

Dans la figure 5. 6, Ci-dessus, nous présentons nos calculs correspondants aux phonons de surface de la surface alliage ordonnée $\text{Au}(111) - (\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ - \text{Pd}$. La branche de Rayleigh pour la surface $\text{Au}(111)$, est maintenue, mais modifiée très légèrement pour la surface alliage.

Cependant, deux nouvelles branches apparaissent au-dessous de la bande des phonons en volume le long des directions de haute symétrie \overline{MK} et $\overline{\Gamma M}$. Puisqu'il n'y a aucun résultat théorique ou expérimental précédent pour comparer avec, il est difficile en ce moment de présenter toutes les conclusions en ce qui concerne ces deux branches. Les branches de phonons dans les deux gaps d'énergie, sont fortement modifiées par la présence des atomes de palladium dans la couche extérieure de la surface alliage. Étant donné que la masse atomique effective et les constantes élastiques diminuent et augmentent respectivement dans une représentation de champ moyen, pour la couche extérieure, il est susceptible que les branches de phonons de la surface Au(111) soient poussées vers le haut dans la surface alliage ordonnée $\text{Au}(111) - (\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ - \text{Pd}$; pour être remplacées par des résonances dans les gaps d'énergie supérieures.

Par ailleurs, la caractéristique la plus frappante dans les branches de phonons de surface du système de surface alliage ordonnée, $\text{Au}(111) - (\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ - \text{Pd}$, en comparaison à celles du système de surface propre Au(111), est l'apparition de nouvelles branches de phonons optiques. En effet, le système de surface alliage ordonnée, $\text{Au}(111) - (\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ - \text{Pd}$, exhibe trois branches de phonons de surface. L'une d'entre elles apparaît juste à la limite supérieure de la bande des phonons en volume, quand aux deux autres, elles sont localisées plus haut au-dessus de cette bande. C'est clair que ces nouvelles branches de phonons de surface sont induites par la présence des monomères de palladium entourés par six plus proches voisins d'atomes d'or dans la couche atomique extérieure. D'autre part, puisque l'atome de palladium est plus léger que celui d'or pourtant relié par des constantes de force Au-Pd supérieures aux constantes de force individuelle Au-Au et Pd-Pd, il est raisonnable de s'attendre à ce que la densité d'états vibrationnelle se concentre fortement sur l'atome de palladium dans la surface alliage. Ceci s'avère être le cas, comme on le verra dans ce qui suit des résultats des densités d'états vibrationnelles.

5. 4. 2 Densité d'états vibrationnelle

Les densités d'états vibrationnelles locales (LDOS) sont calculées numériquement, par site atomique dans la couche de surface extérieure, en utilisant une procédure numérique basée essentiellement sur l'équation (2. 17), que nous avons donnée déjà dans les chapitres précédents. Ces densités d'états sont données, d'une manière générale, en une unité arbitraire, en fonction de la fréquence normalisée Ω dans la première zone de Brillouin. Sur

la figure 5. 7, ci-dessous, nous présentons nos résultats numériques des densités d'états vibrationnelles pour un site atomique d'or dans la couche atomique extérieure du système de surface propre Au(111), comme référence pour pouvoir faire une comparaison.

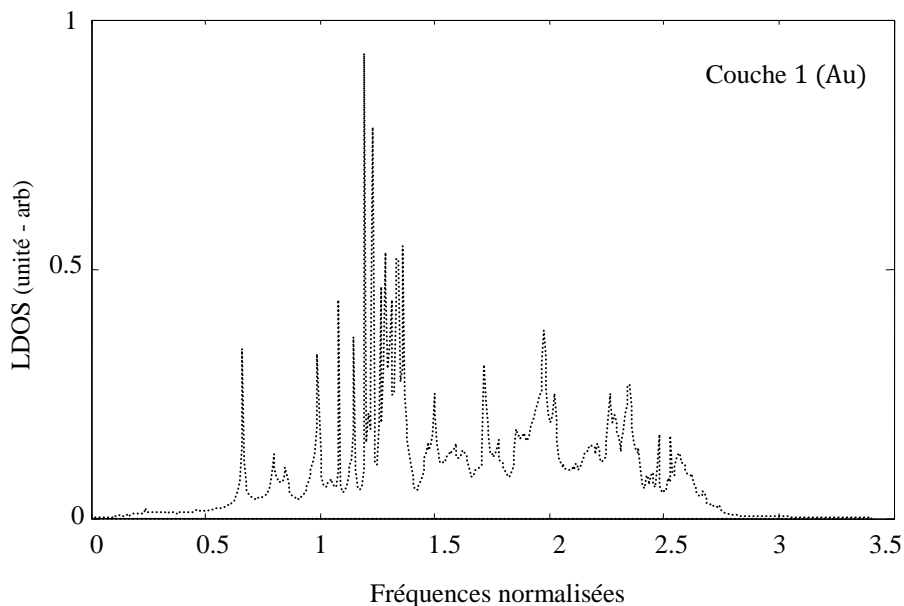


Fig. 5. 7 : La densité d'états vibrationnelle locale des sites atomiques d'or dans la première couche atomique de la propre surface Au(111).

Par ailleurs, sur la figure 5. 8, ci-dessous, les densités d'états vibrationnelles locales des sites atomiques d'or et de palladium, dans la couche extérieure du système de surface alliage métallique ordonnée, $\text{Au}(111) - (\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ - \text{Pd}$, sont présentées et identifiées comme suit : Au couche 1, et Pd couche 1, pour les distinguer par la suite des sites atomiques d'or dans les couches atomiques plus profondes. Une comparaison générale entre les densités d'états vibrationnelles locales des sites atomiques d'or et de Pd, dans la surface alliages, avec celles des sites atomiques d'or dans le système de surface propre Au(111), montre des différences importantes.

La première observation à noter est que les densités d'états vibrationnelles, dans le système de surface alliage ordonnée, se décalent vers les énergies les plus élevées. Quant à la deuxième observation, elle consiste dans la diminution remarquable dans le spectre des densités d'états vibrationnelles du site atomique d'or dans la surface alliage, en comparaison à celui du site atomique d'or en première couche dans le système de surface propre Au(111).

En outre, les densités d'états vibrationnelles des sites atomiques de palladium en première couche, dans la surface alliage présentent un spectre remarquablement fort et répandu en comparaison à celui des sites atomiques d'or dans la même couche.

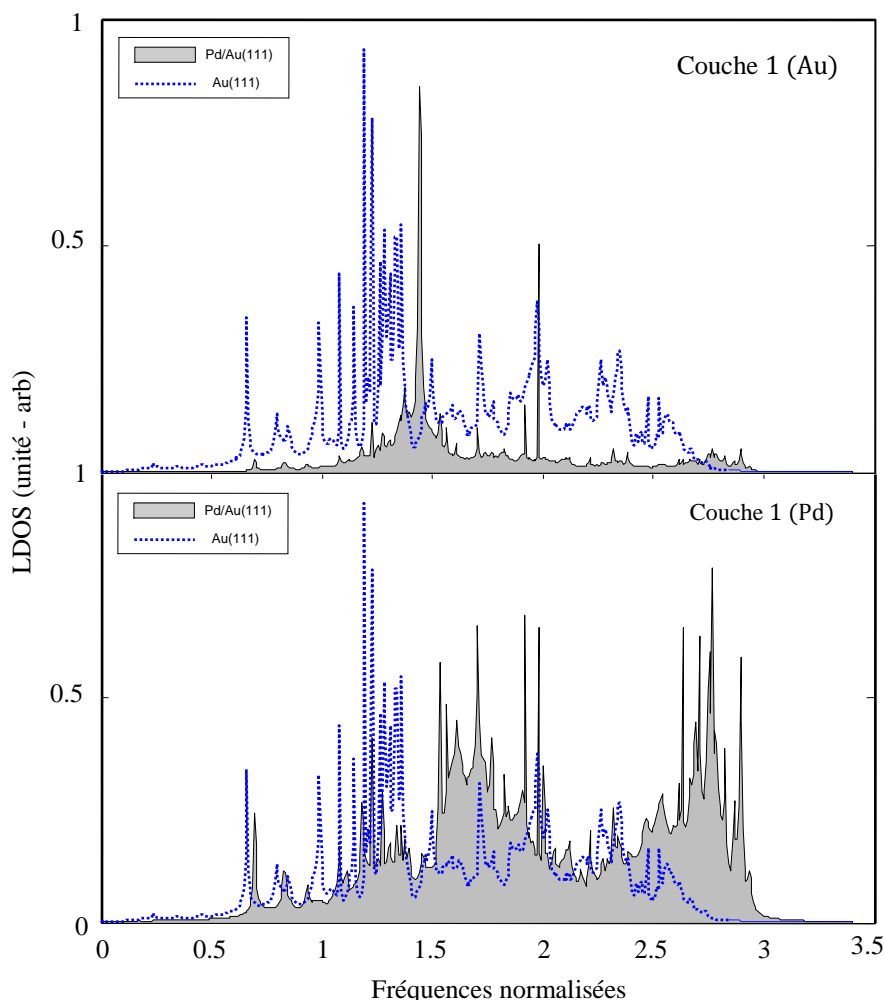


Fig. 5. 8 : Densité d'états vibrationnelle locale des sites atomiques de Au et de Pd dans la première couche atomique de la surface alliage $\text{Au}(111) - (\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ - \text{Pd}$. Le spectre discontinu représente la densité d'états vibrationnelle du système de surface propre $\text{Au}(111)$ pour référence.

Notons aussi en particulier l'augmentation des densités d'états vibrationnelles vers la limite des énergies plus élevées, pour les sites atomiques de Pd en première couche, qui est complètement absent pour la surface propre $\text{Au}(111)$. Ces différences sont dues certainement à la présence d'atomes de palladium dans la couche de surface extérieure, ce qui correspond à un transfert net d'activité vibrationnelle à partir des sites atomiques d'or aux sites atomiques de palladium [24]. Une analyse plus profonde de ce point aurait besoin d'une clarification

comme par exemple pourquoi la constante de force premiers voisins $K_1(\text{Au} - \text{Pd})$ dans le système de surface alliage, est plus grande que les constantes de force individuelles $K_1(\text{Au} - \text{Au})$ et $K_1(\text{Pd} - \text{Pd})$ calculées à partir des résultats de *Wu et al.*[31], est ce que cela est dû à un transfert de charge effective en utilisant leur package de simulation Vienna *ab initio* ?.

5.5 Conclusion

Ce travail reporte une investigation des propriétés vibrationnelles de la structure de surface alliage ordonnée $\text{Au}(111) - (\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ - \text{Pd}$, obtenue par dépôt d'atomes de Pd sur une surface (111) d'un substrat d'or et recuit à des températures élevées. La méthode de raccordement employée pour les calculs analytiques et numériques de ces propriétés vibrationnelles en surface, s'avère être un outil théorique de base et efficace. Tout d'abord, nos résultats obtenus pour le système de surface propre $\text{Au}(111)$ se comparent favorablement aux résultats *ab initio* de *Heid et al.*, ainsi qu'aux résultats expérimentaux de *Harten et al.* Cependant, l'aspect le plus remarquable dans nos résultats est l'apparition de nouvelles branches de phonons pour le système de surface alliage $\text{Au}(111) - (\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ - \text{Pd}$ en comparaison avec le système de surface propre $\text{Au}(111)$. En effet, le système de surface alliage ordonnée exhibe trois branches de phonons de surface observées au-dessus de la bande de phonons de volume. Quant aux résultats des densités d'états, ils montrent une diminution remarquable dans le spectre des densités d'états vibrationnelles des sites atomique d'or dans la surface alliage, en comparaison à celles du système de surface propre $\text{Au}(111)$. Ces différences sont dues essentiellement à la présence d'atomes de palladium dans la surface extérieure, ce qui correspond à un transfert net d'activité vibrationnelle à partir des sites atomiques d'or aux sites atomiques de palladium.

Références

- [1] R. Heid, and K.-P. Bohnen, editor: A.A. Maradudin, Phys. Reports. **387**, 151 (2003).
- [2] D. S. Martin, N. P. Blanchard, and P. Weightman, Phys. Rev. B **69**, 113409 (2004).
- [3] A. de Siervo, E.A. Soares, R. Landers, T. A. Fazan, J. Morais, and G. G. Kleiman, Surf. Sci. **504**, 215 (2002).
- [4] M. Baldauf and D. M. Kolb, J. Phys. Chem. **100**, 11375 (1996).
- [5] A.M. El-Aziz, L.A. Kibler, J. Electroanalytical Chemistry. **534**, 107 (2002).
- [6] B. E. Koel, A. Sellidj, and M.T. Paffett, Phys. Rev. B. **46**, 7846 (1992).

- [7] P. J. Schäfer and L. A. Kibler, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 15225 (2010).
- [8] D. Yuan, X. Gong, and R. Wu, *Phys. Rev. B.* **75**, 085428 (2007).
- [9] D. Yuan, X. Gong, and R. Wu, *Phys. Rev. B.* **78**, 035441 (2008).
- [10] B. S. Mun, C. Lee, V. Stamenkovic, N. M. Markovic, and P. N. Ross, *Phys. Rev. B.* **71**, 115420 (2005).
- [11] J. Tang, M. Petri, L.A. Kibler, and D.M. Kolb, *Electrochimica Acta.* **51**, 125 (2005).
- [12] C.-W. Yi, K. Luo, T. Wei, and D.W. Goodman, *J. Phys. Chem. B.* **109**, 18535 (2005).
- [13] A. Kibler, M. Kleinert, R. Randler, and D. M. Kolb, *Surf. Sci.* **443**, 19 (1999).
- [14] Y. Ding, F. Fan, Z. Tian, and Z. L. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 12480 (2010).
- [15] T. Wei, J. Wang, and D.W. Goodman, *J. Phys. Chem. C.* **111**, 8781 (2007).
- [16] B. Álvarez, V. Climent, J.M. Feliu, and A. Aldaz, *Electrochemistry Comm.* **2**, 427 (2000).
- [17] L.A. Kibler, A.M. El-Aziz, D.M. Kolb, *J. Molecular Catalysis A: Chemical.* **199**, 57 (2003).
- [18] F. Calaza, F. Gao, Z. Li, and W.T. Tysse, *Surf. Sci.* **601**, 714 (2007)
- [19] M.G. Vergniory, J.M. Pitarke, and S. Crampin, *Phys. Rev. B.* **72**, 193401 (2005)
- [20] F. Reinert, G. Nicolay, S. Schmidt, D. Ehm, and S. Hüfner, *Phys. Rev. B.* **63**, 115415 (2001).
- [21] A. Mugarza and J.E. Ortega, *J. Phys.: Cond. Matter.* **15**, S3281 (2003).
- [22] T. Suzuki, Y. Hasegawa, Z.-Q. Li, K. Ohno, Y. Kawazoe, and T. Sakurai, *Phys. Rev. B.* **64**, 081403 (2001).
- [23] I. Atanasov and M. Hou, *Surf. Sci.* **603**, 2639 (2009).
- [24] T. Eguchi, A. Kamoshida, M. Ono, M. Hamada, R. Shoda, T. Nishio, A. Harasawa, T. Okuda, T. Kinoshita, and Y. Hasegawa, *Phys. Rev. B.* **74**, 073403 (2006).
- [25] S. Venkatachalam and T. Jacob, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**, 3263 (2009).
- [26] H. Naohara, S. Ye, and K. Uosaki, *J. Phys. Chem. B.* **102**, 4366 (1998).
- [27] A. Sellidj and B. E. Koel, *Phys. Rev. B.* **49**, 8367 (1994).
- [28] C.J. Baddeley, C. J. Barnes, A. Wander, R.M. Ormerod, D.A. King, and R.M. Lambert, *Surf. Sci. Lett.* **314**, 1 (1994).
- [29] C.J. Baddeley, R.M. Ormerod, A.W. Stephenson, and R.M. Lambert, *J. Phys. Chem.* **99**, 5146 (1995).
- [30] M.S. Chen, K. Luo, T. Wei, Z. Yan, D. Kumar, C.-W. Yi, and D.W. Goodman, *Catalysis Today.* **117**, 37 (2006).
- [31] E.J. Wu, G.Ceder, and A. van de Walle, *Phys. Rev. B.* **67**, 134103 (2003).
- [32] U. Harten, J. P. Toennies, C. Wöll, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **80**, 137 (1985).



*Conclusion générale
et perspectives*

Conclusion générale et perspectives

L'intérêt scientifique porté à la connaissance des propriétés des surfaces alliages métalliques, nous a motivé à développer une approche théorique et des simulations numériques permettant le traitement des phénomènes de localisation d'ondes vibrationnelle dans des structures *de surfaces alliages métalliques ordonnées*. Cette approche est basée essentiellement sur une méthode connue sous le nom « *méthode de raccordement* », adaptée 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. En suite, elle a été reprise et développée en 1987 par *Szeftel* et *Khater* dans deux articles; le premier étant un développement du formalisme mathématique utilisé et le seconde est une application direct aux systèmes de surfaces Ni (100) et Ni (100) + c(2x2). Le développement de cette théorie dans l'approximation harmonique, décrivant toutes les interactions plus proche voisins, permis, en décrivant le mouvement de vibration des atomes d'un système semi-infini par un nombre fini d'équations, de déterminer les modes vibrationnels localisés au voisinage d'une surface alliage métallique ordonnée, ainsi que les densités d'états vibrationnelles locales associées aux différents modes localisés.

Nos résultats numériques, pour les trois systèmes de surfaces alliages ordonnées Cu (100) – c(2x2) – Pd, Cu (100) – 2x1 – Pd et Cu (100) – 2x2 – Pd, ont mis en évidence l'apparition de nouveaux états de phonons de surface. Noter que, le nombre de branches apparaissant, ainsi que les densités d'états vibrationnelles locales dépendent fortement de l'ordre structurel des atomes dans ces surfaces alliages, de la concentration atomiques de l'adsorbat ainsi que de leurs propriétés élastiques. En effet, nos résultats détaillent plus de branches de phonons de surface dans le cas du système de surface alliage ordonnée Cu (100) – 2x2 – Pd que dans les deux autres systèmes de surfaces alliages à savoir, le Cu (100) – c(2x2) – Pd, et Cu (100) – 2x1 – Pd.

Quant au système de surface alliage Cu (110) – 2x1 – Pd présentant un mélange d'atomes Cu – Pd dans la deuxième couche atomique, il présente de nouvelles branches de phonons de surface optiques en comparaison avec le système de surface propre Cu (110). Ces branches sont essentiellement dues aux vibrations des atomes de Cu et de Pd dans la direction perpendiculaire à la surface alliage Cu – Pd. En outre, le calcul des densités d'états vibrationnelles locales pour ce système de surface alliage, montre que le nombre de pics due aux déplacements des atomes de Pd est plus important que celui due aux déplacements des atomes de Cu, ce qui justifie que les nouvelles branches de phonons de surface, observées dans les courbes de dispersion, sont dus essentiellement aux vibrations des atomes de palladium dans la direction perpendiculaire à la surface alliage Cu – Pd. Les résultats montrent aussi que la densité d'état vibrationnelle locale commence à se rapprocher de celle du volume à partir de la quatrième couche atomique, où il y a seulement de petites différences par rapport au spectre des DOS en volume.

Par ailleurs, l'aspect le plus remarquable dans nos résultats pour le système de surface alliage, Au(111) – ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30° – Pd, est l'apparition de nouvelles branches de phonons en comparaison avec celles du système de surface propre Au(111). En effet, le système de surface alliage ordonnée présente trois branches de phonons de surface observées à des énergies plus élevées, au-dessus de la bande de phonons du volume. Quant aux résultats des densités d'états vibrationnelles locales, ils montrent une diminution remarquable dans le spectre d'un site atomique d'or dans le système de surface alliage, en comparaison avec celui d'un site atomique d'or en première couche dans le système de surface propre Au(111). Ces différences sont dues essentiellement à la présence d'atomes de palladium en surface, qui se traduit par un transfert net d'activité vibrationnelle à partir des sites atomiques d'or aux sites atomiques de palladium.

Comme perspectives pour notre travail, nous comptons tout d'abord, adapter la méthode de raccordement afin qu'elle soit appliquée à des systèmes de surfaces alliages plus compliqués, à savoir des systèmes de surfaces alliages désordonnés. D'autre par, il serait intéressant de reprendre les calculs que nous avons effectués, et prendre en considération certains paramètres que nous avons négligés, comme les effets de relaxation et de reconstruction ainsi que les constantes d'interactions que nous avons limitées aux plus proches voisins. Enfin nous comptons aussi de calculer d'autres grandeurs physiques intéressantes, telles que : la chaleur spécifique; l'entropie, etc.

Annexe A

Propriétés de symétrie et cristallographie

A.1 Petit rappel de cristallographie

Considérons un réseau tridimensionnel semi-infini, constitué d'atomes ℓ dont les coordonnées s'écrivent $\vec{R}_\ell = x_\ell \vec{i} + y_\ell \vec{j} + z_\ell \vec{k}$ dans la base du réseau direct appropriée $(\vec{i}, \vec{j}, \vec{k})$, telle que le vecteur \vec{k} soit perpendiculaire à la surface d'équation $z = 0$. Soit une maille élémentaire du réseau direct $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$, contenant n_0 atomes, d'indices $(1 \leq \ell_0 \leq n_0)$:

$$\vec{a} = a_x \vec{i} + a_y \vec{j} + a_z \vec{k},$$

$$\vec{b} = b_x \vec{i} + b_y \vec{j} + b_z \vec{k},$$

$$\vec{c} = c_x \vec{i} + c_y \vec{j} + c_z \vec{k}$$

Cette maille élémentaire a pour volume : $V = \vec{a} \cdot (\vec{b} \wedge \vec{c})$. Tout atome du réseau s'obtient donc à partir d'un atome de cette maille par une translation \vec{T}_ℓ :

$$\vec{R}_\ell = \vec{R}_{\ell_0} + \vec{T}_\ell \quad \text{avec,} \quad \vec{T}_\ell = n_x \vec{a} + n_y \vec{b} + n_z \vec{c}$$

La maille du réseau réciproque $(\vec{A}, \vec{B}, \vec{C})$ correspondante est définie par :

$$\vec{A} = 2\pi \frac{(\vec{b} \wedge \vec{c})}{V}, \quad \vec{B} = 2\pi \frac{(\vec{c} \wedge \vec{a})}{V}, \quad \text{et} \quad \vec{C} = 2\pi \frac{(\vec{a} \wedge \vec{b})}{V}$$

Le vecteur d'onde \vec{Q} associé à un rayon X est donné est défini par ses composantes (h, k, l) dans le réseau réciproque :

$$\vec{Q} = h\vec{A} + k\vec{B} + l\vec{C}$$

$$\vec{a} \cdot \vec{A} = \vec{b} \cdot \vec{B} = \vec{c} \cdot \vec{C} = 2\pi$$

$$\vec{a} \cdot \vec{B} = \vec{a} \cdot \vec{C} = \vec{b} \cdot \vec{A} = \vec{b} \cdot \vec{C} = \vec{c} \cdot \vec{A} = \vec{c} \cdot \vec{B} = 0$$

A. 2 Première zone de Brillouin et direction de symétrie

A. 2. 1 Cas de la surface (100)

- Réseau direct

La structure du réseau direct de la surface (100) est carré (figure A. 1-a), il est formé par les deux vecteurs de base suivants :

$$\vec{a} \begin{pmatrix} a/2 \\ a/2 \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad \vec{b} \begin{pmatrix} -a/2 \\ a/2 \end{pmatrix}$$

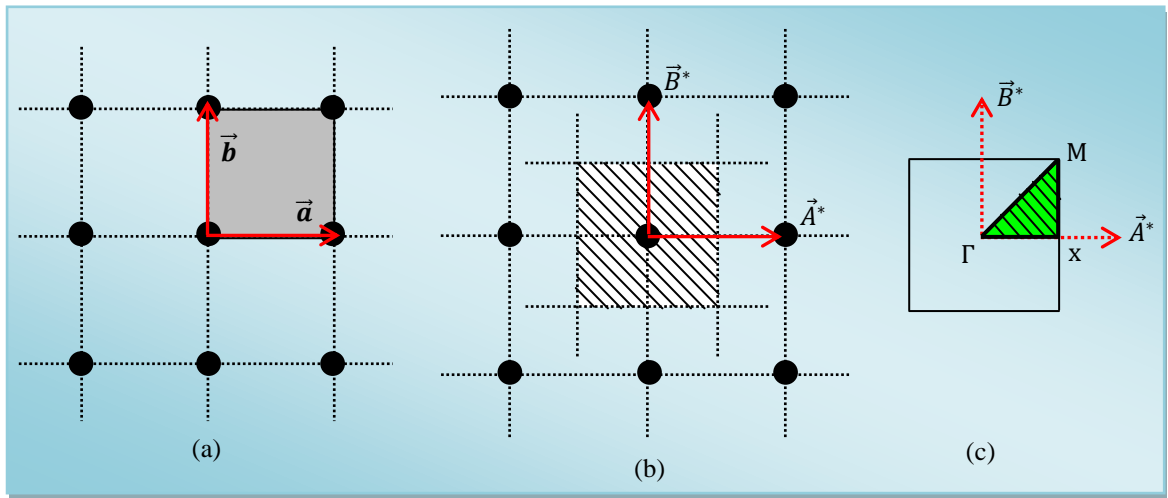


Fig . A. 1 : Représentation des réseaux direct et réciproque ainsi que la première zone de Brillouin réduite de la surface (100) en (a), (b), et (c) respectivement.

- Réseau réciproque

Le réseau réciproque du réseau direct de la surface (100) (figure A. 1-b) est obtenu à l'aide des deux vecteurs de base \vec{A}^* et \vec{B}^* définis par les relations :

$$\vec{A}^* \cdot \vec{a} = 2\pi$$

$$\vec{B}^* \cdot \vec{b} = 2\pi$$

$$\vec{a} \cdot \vec{B}^* = 0$$

$$\vec{b} \cdot \vec{A}^* = 0$$

Un simple calcul permet d'avoir les résultats suivants :

$$\vec{A}^* \begin{pmatrix} 2\pi/a \\ 2\pi/a \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad \vec{B}^* \begin{pmatrix} -2\pi/a \\ 2\pi/a \end{pmatrix} \quad \text{avec} \quad \|\vec{A}^*\| = 2\sqrt{2}\pi/a \quad \text{et} \quad \|\vec{B}^*\| = 2\sqrt{2}\pi/a$$

La première zone de Brillouin du réseau carré de la surface (100) est définie dans le réseau réciproque. Elle est représentée sur la figure A. 1-b. Sur la figure A. 2-c, nous avons représenté la première zone de Brillouin réduite, les points remarquables de cette zone sont les points de haute symétrie Γ , X et M.

A. 2. 2 Cas de la surface (110)

- **Réseau direct**

La structure du réseau direct de la surface (110) est rectangulaire (figure A. 2-a), il est formé par les deux vecteurs de base suivants :

$$\vec{a} \begin{pmatrix} a/\sqrt{2} \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad \vec{b} \begin{pmatrix} 0 \\ a \end{pmatrix}$$

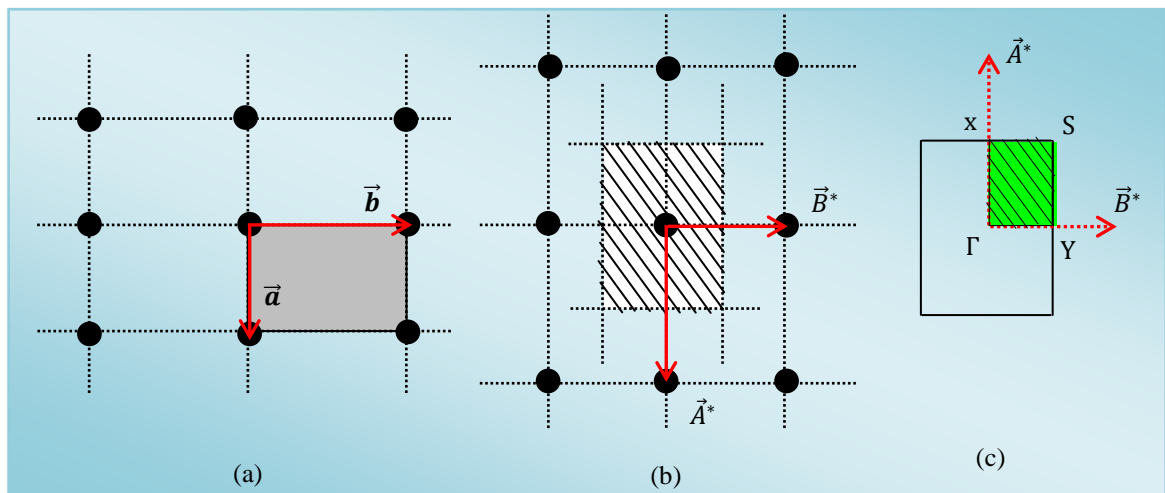


Fig. A. 2 : Représentation des réseaux direct et réciproque ainsi que la première zone de Brillouin réduite de la surface (110) en (a), (b), et (c) respectivement.

- **Réseau réciproque**

Le réseau réciproque du réseau direct de la surface (110) (figure A. 2-b) est obtenu à l'aide des deux vecteurs de base \vec{A}^* et \vec{B}^* définis par les relations :

$$\vec{A}^* \cdot \vec{a} = 2\pi$$

$$\vec{B}^* \cdot \vec{b} = 2\pi$$

$$\vec{a} \cdot \vec{B}^* = 0$$

$$\vec{b} \cdot \vec{A}^* = 0$$

Un simple calcul permet d'avoir les résultats suivants :

$$\vec{A}^* \begin{pmatrix} 2\sqrt{2}\pi/a \\ 0 \end{pmatrix} \text{ et } \vec{B}^* \begin{pmatrix} 0 \\ 2\pi/a \end{pmatrix} \text{ avec } \|\vec{A}^*\| = 2\sqrt{2}\pi/a \text{ et } \|\vec{B}^*\| = 2\pi/a$$

La première zone de Brillouin du réseau rectangulaire de la surface (110) est définie dans le réseau réciproque. Elle est représentée sur la figure A. 2-b. Sur la figure A. 2-c, nous avons représenté la première zone de Brillouin réduite, les points remarquables de cette zone sont les points de haute symétrie Γ , X, S et Y.

A. 2. 3 Cas de la surface (111)

- *Réseau direct*

La structure du réseau direct de la surface (111) est hexagonal (figure A. 3-a), il est formé par les deux vecteurs de base suivants :

$$\vec{a} \begin{pmatrix} a\sqrt{3}/2 \\ a/2\sqrt{2} \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad \vec{b} \begin{pmatrix} 0 \\ a/\sqrt{2} \end{pmatrix}$$

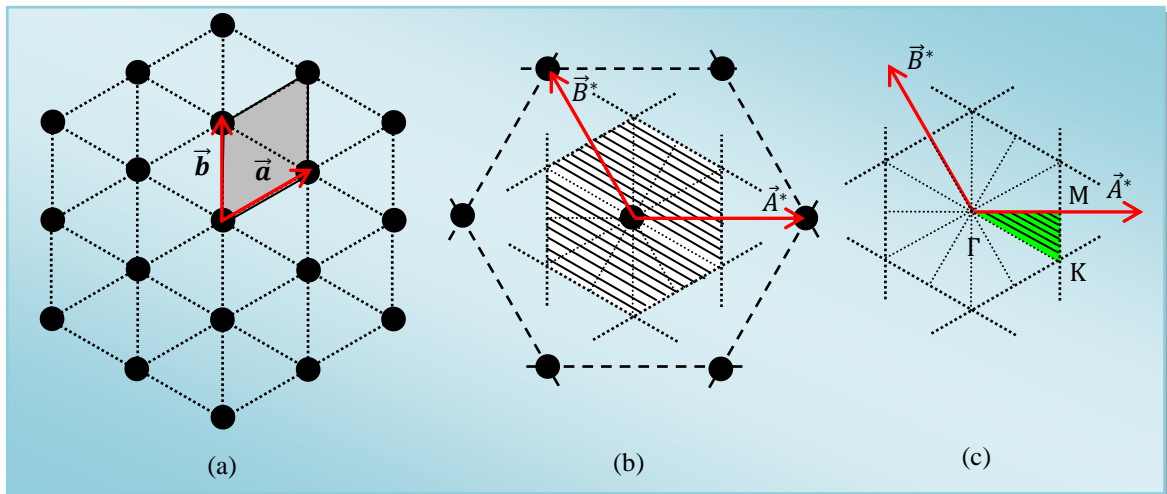


Fig. A. 3 : Représentation des réseaux direct et réciproque ainsi que la première zone de Brillouin réduite de la surface (111) en (a), (b), et (c) respectivement.

- *Réseau réciproque*

Le réseau réciproque du réseau direct de la surface (111) (figure A. 3-b) est obtenu à l'aide des deux vecteurs de base \vec{A}^* et \vec{B}^* définis par les relations :

$$\vec{A}^* \cdot \vec{a} = 2\pi$$

$$\vec{B}^* \cdot \vec{b} = 2\pi$$

$$\vec{a} \cdot \vec{B}^* = 0$$

$$\vec{b} \cdot \vec{A}^* = 0$$

Un simple calcul permet d'avoir les résultats suivants :

$$\vec{A}^* \begin{pmatrix} 4\sqrt{2/3}\pi/a \\ 0 \end{pmatrix} \text{ et } \vec{B}^* \begin{pmatrix} -2\sqrt{2/3}\pi/a \\ 2\sqrt{2}\pi/a \end{pmatrix} \text{ avec } \|\vec{A}^*\| = 4\sqrt{2/3}\pi/a \text{ et } \|\vec{B}^*\| = 4\sqrt{2/3}\pi/a$$

La première zone de Brillouin du réseau hexagonal de la surface (111) est définie dans le réseau réciproque. Elle est représentée sur la figure A. 3-b. Sur la figure A. 3-c, nous avons représenté la première zone de Brillouin réduite, les points remarquables de cette zone sont les points de haute symétrie Γ , K et X.

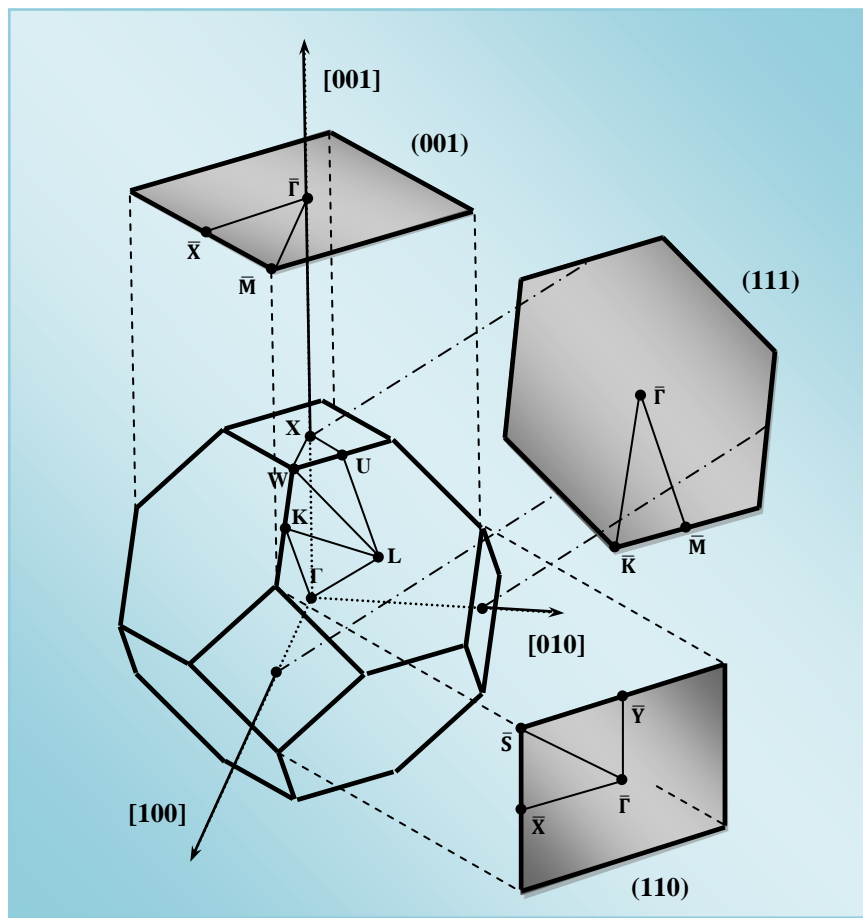


Fig. A. 4 : Les premières zones de Brillouin des plans (111), (110), et (100) d'un cristal cubique à faces centrées

Annexe B

Rappels sur la dynamique des vibrations cristallines dans l'approximation harmonique

L'approche des vibrations du réseau se fait dans le cadre des deux hypothèses essentielles, à savoir :

1. *Hypothèse des petites oscillations.* Il est supposé que, même si les ions ou atomes ne sont pas rigidement liés à leurs sites d'équilibre, leurs déplacements par rapport à ces sites sont faibles.
2. *Approximation harmonique.* Il est supposé que l'expression de l'énergie d'interaction ionique ou atomique autour de sa valeur d'équilibre est limitée aux termes quadratiques (forces interatomiques strictement linéaires aux déplacements atomiques).

Approximation harmonique et mise en équations

Dans un référentielle galiléen muni d'un repère cartésien $(o, \vec{e}_1, \vec{e}_2, \vec{e}_3)$ on considère un solide composé de N atomes et dont le centre de gravité est supposé immobile.

La position du ℓ -ème atome (voir la figure B. 1) à instant donné t , est désignée par le vecteur $\vec{r}(\ell, t)$ donné par :

$$\vec{r}(\ell, t) = \vec{r}_0(\ell, t) + \vec{u}(\ell, t) \quad (\text{B. 1})$$

où $\vec{r}_0(\ell, t)$ représente la position de l'atome ℓ dans la configuration d'équilibre à l'instant t , et $\vec{u}(\ell, t)$ son déplacement au même instant par rapport à cette position. Dans la suite, nous choisirons ces déplacements comme variables dynamiques, en supposant que le système électronique n'est pas perturbé par les vibrations atomiques.

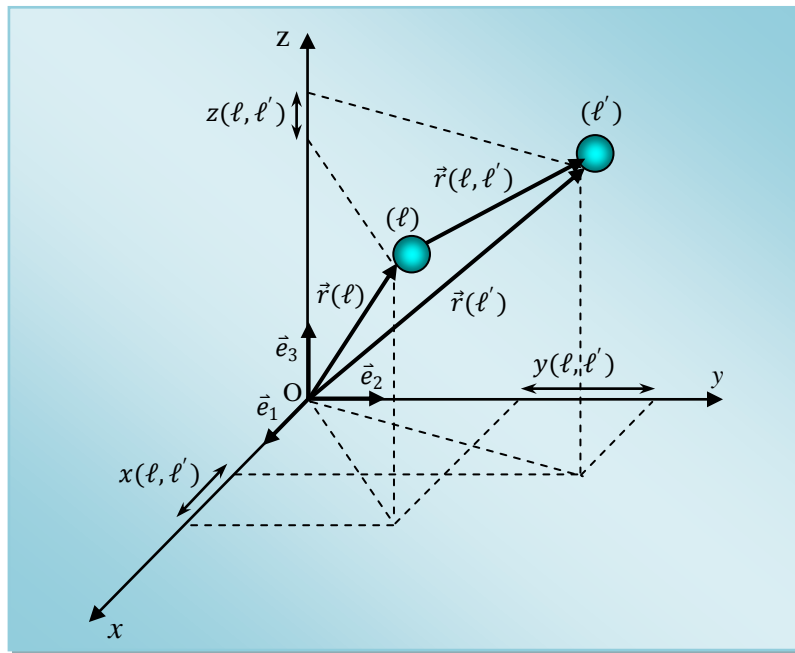


Fig. B. 1 : Position d'équilibre de deux atomes l et l' relative à une origine dans un repère cartésien $(o, \vec{e}_1, \vec{e}_2, \vec{e}_3)$.

Dans un milieu moléculaire solide, l'énergie de cohésion entre atomes est décrite par le potentiel empirique de Lennard-Jones :

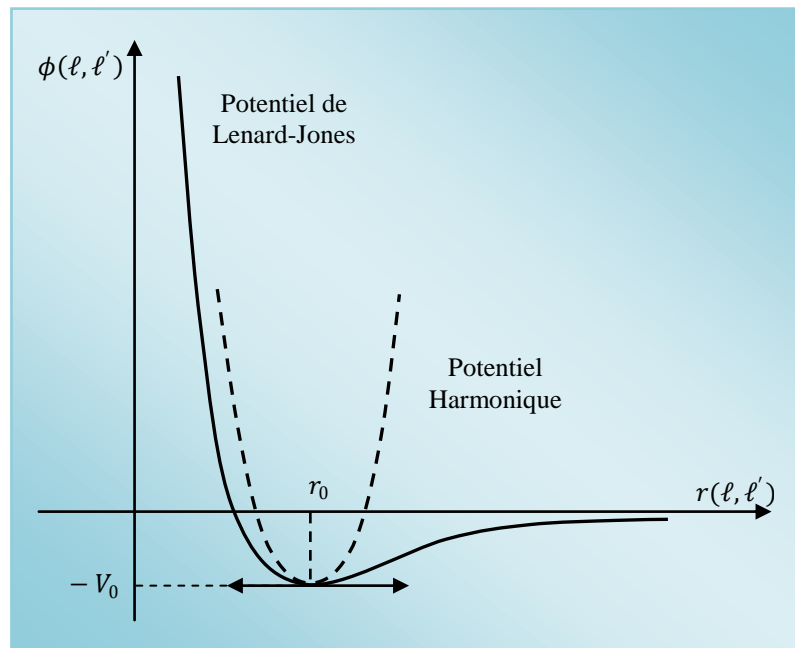


Fig. B. 2 : Courbe de l'énergie potentielle d'interaction entre deux atomes en fonction de la distance interatomique r dans l'approximation harmonique.

L'approximation harmonique consiste à supposer que la réponse élastique du système autour de sa position d'équilibre r_0 (voir la figure) est une fonction linéaire des forces, ou encore que l'énergie est quadratique vis-à-vis du déplacement relatif des nucléons tel que :

$$\phi = \frac{k}{2} r^2 + \phi_0 \Rightarrow \left. \frac{d^2 \phi}{dr^2} \right|_{r_0} = k \quad (\text{B. 2})$$

En désignant par ϕ , l'énergie potentielle des interactions atomiques du solide, on peut écrire la force de rappel $\vec{F}(\ell, t)$ exercée sur du ℓ -ème atome par le reste du système sous la forme :

$$\vec{F}(\ell, t) = -\vec{\nabla}_1 \phi \quad (\text{B. 3})$$

Cette équation traduit le fait que chaque atome se trouve dans le champ de force créée par tous les autres atomes. L'origine de ce champ qui assure la cohésion du solide et entretient les vibrations atomiques est la fonction ϕ . Cette dernière peut être décomposée, dans l'approximation des forces centrales (ϕ est fonction des distances interatomiques seulement), en une somme d'énergie potentielles à deux atomes, soit :

$$\phi = \frac{1}{2} \sum_{\ell' \neq \ell} \sum_{\ell} \phi(\ell, \ell') \quad (\text{B. 4})$$

Chaque terme $\phi(\ell, \ell')$ ne dépend que des positions relatives des deux atomes ℓ et ℓ' , et sera considéré comme fonction explicite des trois composantes cartésiennes $r_\alpha(\ell, \ell', t)$ ($\alpha = x, y, z$) du vecteur $\vec{r}(\ell, \ell', t)$ qu'on définit par :

$$\vec{r}(\ell, \ell', t) = \vec{r}(\ell', t) - \vec{r}(\ell, t) \quad (\text{B. 5})$$

On en déduit l'expression d'une variation élémentaire $d\vec{r}(\ell, \ell', t)$ du vecteur $\vec{r}(\ell, \ell', t)$ en fonction des déplacements respectifs des atomes ℓ et ℓ' , tel que :

$$d\vec{r}(\ell, \ell', t) = \vec{u}(\ell', t) - \vec{u}(\ell, t) \quad (\text{B. 6})$$

Nous supposons par la suite que les déplacements atomiques autour de leur position d'équilibre sont suffisamment petits, quel que soit le couple (ℓ, ℓ') , pour que l'on puisse traiter les variables $u_\alpha(\ell, t)$ dans l'hypothèse de l'approximation harmonique. Cette

approximation consiste, comme on la déjà signaler, à négliger les termes d'ordre supérieur à 2 dans les développements de Taylor des fonctions $\phi(\ell, \ell')$:

$$\begin{aligned} \phi(\ell, \ell') &\simeq \phi_0(\ell, \ell') + \sum_{\alpha} \phi'_{\alpha}(\ell, \ell') \cdot [u_{\alpha}(\ell', t) - u_{\alpha}(\ell, t)] \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \psi_{\alpha\beta}(\ell, \ell') \cdot [u_{\alpha}(\ell', t) - u_{\alpha}(\ell, t)] \cdot [u_{\beta}(\ell', t) - u_{\beta}(\ell, t)] \end{aligned} \quad (\text{B. 7})$$

Avec :

$$\phi'_{\alpha}(\ell, \ell') = \left[\frac{d\phi(\ell, \ell')}{dr_{\alpha}(\ell, \ell')} \right]_0 \quad (\text{B. 8 - a})$$

$$\psi_{\alpha\beta}(\ell, \ell') = \left[\frac{d^2\phi(\ell, \ell')}{dr_{\alpha}(\ell, \ell') dr_{\beta}(\ell, \ell')} \right]_0 \quad (\text{B. 8 - b})$$

où $\alpha, \beta = \{x, y, z\}$, et l'indice zéro indique que les fonctions sont calculées pour des configurations d'équilibre, ce qui annule les constantes $\phi'_{\alpha}(\ell, \ell')$. Le premier terme $\phi_0(\ell, \ell')$ étant constant, il est sans intérêt pour la description des vibrations atomiques.

D'après la loi fondamentale de la dynamique, la α -ème composante cartésienne F_{α} de la force de rappel qu'exercent les atomes du système sur le ℓ -ème atome de masse M_{ℓ} s'écrit :

$$F_{\alpha}(\ell, t) = M_{\ell} \frac{d^2 u_{\alpha}(\ell, t)}{dt^2} \quad (\text{B. 9})$$

D'après les équations (B. 3), (B. 4) et (B. 7), la même composante $F_{\alpha}(\ell, t)$ s'exprime par :

$$F_{\alpha}(\ell, t) = \sum_{\ell' \neq \ell} \sum_{\beta} \psi_{\alpha\beta}(\ell, \ell') \cdot [u_{\beta}(\ell', t) - u_{\beta}(\ell, t)] \quad (\text{B. 10})$$

Dans cette équation, le terme $\psi_{\alpha\beta}(\ell, \ell')$ a la même dimension qu'une constante de force $K(\ell, \ell')$ définie en général par :

$$K(\ell, \ell') = \left[\frac{d^2\phi(\ell, \ell')}{dr^2(\ell, \ell')} \right]_0, \quad (\ell \neq \ell') \quad (\text{B. 11})$$

Pour établir la relation entre les deux constantes $\psi_{\alpha\beta}(\ell, \ell')$ et $K(\ell, \ell')$, nous procéderons par décomposition des dérivées de (B. 8-a). Afin d'alléger les équations, nous ôterons provisoirement les indices ℓ et ℓ' des composantes cartésiennes r_α ($\alpha = x, y, z$) et du module $r = [r_x^2 + r_y^2 + r_z^2]^{1/2}$ du vecteur $\vec{r}(\ell, \ell')$.

Par ailleurs, en utilisant la relation :

$$\frac{d}{dr_\beta} = \left[\frac{dr}{dr_\beta} \right] \frac{d}{dr}$$

nous obtenons successivement :

$$\begin{aligned} \frac{d^2\phi(\ell, \ell')}{dr_\alpha dr_\beta} &= \frac{d}{dr_\alpha} \left[\frac{d\phi(\ell, \ell')}{dr} \frac{dr}{dr_\beta} \right] \\ \Rightarrow \frac{d^2\phi(\ell, \ell')}{dr_\alpha dr_\beta} &= \frac{r_\beta}{r} \frac{d}{dr_\alpha} \left[\frac{d\phi(\ell, \ell')}{dr} \right] \cdot \left[\frac{d\phi(\ell, \ell')}{dr} \right] \frac{d}{dr_\alpha} \left[\frac{r_\beta}{r} \right] \\ \Rightarrow \frac{d^2\phi(\ell, \ell')}{dr_\alpha dr_\beta} &= \frac{r_\alpha r_\beta}{r^2} \left[\frac{d^2\phi(\ell, \ell')}{dr^2} \right] + \left[\frac{d\phi(\ell, \ell')}{dr} \right] \frac{d}{dr_\alpha} \left[\frac{r_\beta}{r} \right] \end{aligned}$$

Par suite, en prenant les deux membres à la configuration d'équilibre, le deuxième terme contenant $(d\phi(\ell, \ell')/dr)$ s'annule et on obtient la relation suivante :

$$\psi_{\alpha\beta}(\ell, \ell') = \left[\frac{r_\alpha r_\beta}{r^2} \right]_0 K(\ell, \ell') \quad (\text{B. 12})$$

D'après les relations (B. 9) et (B. 10), l'équation de mouvement du ℓ -ème atome suivant la direction cartésienne α ($\alpha = x, y, z$) peut donc s'écrire :

$$M_\ell \frac{d^2 u_\alpha(\ell, t)}{dt^2} = \sum_{\ell' \neq \ell} \sum_{\beta} \left[\frac{r_\alpha r_\beta}{r^2} \right]_0 K(\ell, \ell') \cdot [u_\beta(\ell', t) - u_\beta(\ell, t)] \quad (\text{B. 13})$$

Dans le cadre de l'approximation harmonique supposé, l'excitation d'un mode propre de fréquence angulaire ω au sein d'un solide donne lieu à des oscillations régulières qu'on peut décrire, pour une température donnée, par des équations ayant la forme :

$$u_\alpha(\ell, t) = u_\alpha(\ell, \omega) \cdot \exp(j\omega t) \quad (\text{B. 14})$$

où $u_\alpha(\ell, \omega)$ désigne l'amplitude de vibration de l'atome ℓ suivant la α -ème direction cartésienne. En insérant l'équation (B. 14) dans (B. 13), nous déduisons pour chaque fréquence ω une équation indépendante du temps qui s'écrit :

$$M_\ell \omega^2 u_\alpha(\ell, t) + \sum_{\ell' \neq \ell} \sum_{\beta} K(\ell, \ell') \cdot \left[\frac{r_\alpha r_\beta}{r^2} \right]_0 \cdot [u_\beta(\ell', \omega) - u_\beta(\ell, \omega)] = 0 \quad (\text{B. 15})$$

Cette équation traduit ainsi, dans l'approximation harmonique associée au modèle des forces centrales, les corrélations entre les déplacements atomiques induits par l'agitation thermique.

Annexe C

Petit lexique des acronymes et abréviations utilisées dans le texte

Nous reportons ici, dans cette partie, les notations principales utilisées dans le texte de notre travail de thèse.

RHEED :	Reflexion High Energy Electron Diffraction.
LEED :	Low Energy Electron Diffraction.
STM :	Scanning Tunneling Microscopy.
cfc :	Cubique à faces centrées.
a :	Paramètre de maille.
A :	La masse atomique.
\mathcal{N} :	Nombre d'Avogadro ($6,02 \cdot 10^{23}$).
γ :	Energie de surface.
W :	Travail de clivage.
AES :	Auger Electron Spectroscopy.
ESCA :	Electron Spectroscopy for Chemical Analysis.
STS :	Scanning Tunneling Spectroscopy.
AFM :	Atomic Force Microscopy.
MET :	Microscopie Electronique Transmission.
TEM :	Transmission Electron Microscopy.
MEB :	Microscopie Electronique à Balayage.
SEM :	Scanning Electron Microscopy.
e_r :	Electron rétrodiffusés.
e_s :	Electron secondaires.
e_A :	Electron Auger.
e_t :	Electron transmis.
C :	Cathodoluminescence.
RX :	Rayons X.

E_c :	Energie cinétique.
XPS :	X-ray Photoelectron Spectroscopy.
SPX :	Spectrométrie Photoélectronique X.
h :	La constante de Planck.
ν :	Fréquence de radiation .
E_L :	Energie de Liaison.
SPU :	Spectrométrie Photoélectronique Ultra Violet.
UPS :	Ultra Violet Photoelectron Spectroscopy.
LDOS :	Local Density Of State.
AES :	Atomic Emission Spectroscopy.
AP :	Atom Probe (Sonde atomique).
XRF :	X-Ray Fluorescence (Fluorescence X).
NAA :	Neutron Activation Analysis.
RBS :	Rutherford Back Scattering (Retro-diffusion coulombienne).
SERS :	Surface Enhanced Raman Spectroscopy (Diffusion Raman exaltée de surface).
LAMMA :	Laser Assisted Microprobe Analysis (Microsonde assistée par laser).
S(O)DL :	Spectroscopie (Optique) à Décharge Luminescente.
SIMS :	Secondary Ion Mass Spectroscopy (Spectroscopie de masse d'ions secondaires).
XRD :	X-Ray Diffraction.
FIM :	Field Ion Microscope.
EXAFS :	Extended X-ray Absorption Fine Structure (Spectroscopie d'absorption X étendue).
EELS :	Electron Energy-Loss Spectroscopy.
BVK :	Conditions de Born Von Karman.
ω :	Fréquence angulaire.
\vec{r} :	Vecteur position.
$\vec{u}(\ell, t)$:	Déplacement atomique.
α et β :	Représentent les trois directions cartésiennes x , y , et z .
M_ℓ :	Masse de l'atome au site ℓ .
$K(\ell, \ell')$:	Constante de force de rappelle entre deux atomes aux sites ℓ et ℓ' .
\vec{q} :	Vecteur d'onde.

$D(\vec{q})$:	Matrice dynamique en volume.
$ \mathbf{u}\rangle$:	Vecteur propre des déplacement atomiques.
ZB :	Zone de Brillouin.
M_d :	Matrice dynamique défaut.
M_p :	Matrice perturbation.
$G(\omega^2)$:	Matrice des fonctions de Green.
$G_S(\omega^2)$:	Matrice des fonctions de Green perturbée.
ζ :	Facteur de phase.
R_ν :	Vecteur unitaire.
ζ_ν :	Facteur de phase correspondant au ν -ème mode évanescent de $D(\vec{q})$.
φ_x et φ_y :	Facteurs évalués suivant les deux directions cartésiennes x et y , donné en fonction des composantes q_x et q_y du vecteur d'onde \vec{q} .
$A(\alpha, \nu)$:	Poids pondéré associé à la contribution du ν -ème mode évanescent suivant la direction cartésienne α .
M_R :	Matrice de raccordement.
M_S :	Produit matriciel des deux matrices M_d et M_R .
Ω :	Fréquence normalisée.
$D(\Omega)$:	Matrice des densités d'états.
F :	Energie libre.
U :	Energie interne.
S :	Entropie.
T :	Température absolue.
$\rho(\Omega)$:	Matrice des densités spectrales.
ML :	Monolayer.
HAS :	Helium Atom Scattering.
IETS :	Inelastic Electron-Tunneling Spectroscopy.
PIAES :	Positron Induced Auger Electron Spectroscopy.
a_{Cu} :	Paramètre de réseau du cuivre.
M_{Cu} :	Masse atomique d'un atome de cuivre.
VASP :	Vienna Ab initio Simulation Package.
PAW :	Projector Augmented Wave.
LDA :	Local Density Approximation.
DFT :	Density Functional Theory.

Résumé

L'objectif principal de cette thèse, consiste en une modélisation théorique de la dynamique vibrationnelle des couches ultra minces des surfaces alliages métalliques ordonnées, avec applications aux systèmes de surfaces alliages Pd – Cu et Pd – Au. Notre modélisation est basée essentiellement sur la méthode de raccordement, adaptée initialement par Feuchtwang en 1967, lors d'une étude de l'équilibre de la structure statique d'un réseau cristallin semi-infini à trois dimensions. Par suite, elle a été reprise et développée en 1987 par Szeftel et Khater. Le développement de cette théorie dans l'approximation harmonique, décrivant toutes les interactions plus proche voisins, permis en décrivant le mouvement vibratoire des atomes d'un système semi-infini, par un nombre fini d'équations, de déterminer les modes vibrationnels localisés au voisinage d'une surface alliage métallique ordonnée, ainsi que les densités d'états vibrationnelles locales (LDOS), associées aux différents modes localisés.

Nos résultats numériques, pour les systèmes de surfaces alliages métalliques ordonnées, Cu (100) – c(2x2) – Pd, Cu (100) – 2x1 – Pd, Cu (100) – 2x2 – Pd, Cu (110) – 2x1 – Pd, et Au(111) – ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30° – Pd, auxquels nous avons appliqué notre modélisation, ont mis en évidence l'apparition de nouvelles branches de phonons de surface. Notons que, le nombre et la nature de ces branches, ainsi que les spectres des densités d'états vibrationnelles locales, dépend fortement de l'ordre structurel des atomes dans ces systèmes de surfaces alliages, de la concentration atomiques de l'adsorbat ainsi que de leurs propriétés élastiques. Par exemple, nos résultats, détaillent plus de branches de phonons de surface dans le cas du système de surface alliage, Cu (100) – 2x2 – Pd, que dans les deux autres systèmes de surfaces alliages, Cu (100) – c(2x2) – Pd, et Cu (100) – 2x1 – Pd.

Mots clés : *Surface alliage métallique; Dynamique vibrationnelle; Méthode de raccordement; Phonons de surface; LDOS.*