



HAL
open science

Perturbations de quelques propriétés vibrationnelles des surfaces cristallines par les marches

P. Masri, G. Allan, L. Dobrzynski

► **To cite this version:**

P. Masri, G. Allan, L. Dobrzynski. Perturbations de quelques propriétés vibrationnelles des surfaces cristallines par les marches. *Journal de Physique*, 1972, 33 (1), pp.85-93. 10.1051/jphys:0197200330108500 . jpa-00207230

HAL Id: jpa-00207230

<https://hal.science/jpa-00207230>

Submitted on 4 Feb 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Classification

Physics Abstracts :
16.20, 16.40, 16.70

PERTURBATIONS DE QUELQUES PROPRIÉTÉS VIBRATIONNELLES DES SURFACES CRISTALLINES PAR LES MARCHES

P. MASRI (*), G. ALLAN (**), et L. DOBRZYNSKI (**)

(*) Service de Physique Atomique. Section d'Etudes des Interactions Gaz-Solides
C. E. N./Saclay, B. P. n° 2, 91-Gif-sur-Yvette, France

(**) Equipe de Recherches du C. N. R. S., Physique des Solides, I. S. E. N.,
3, rue François-Baës, 59-Lille, France

(Reçu le 7 juillet 1971)

Résumé. — On étudie les perturbations produites par des marches [100] sur quelques propriétés vibrationnelles d'un cristal cubique simple de Montroll-Potts avec surface plate (001) : perturbations de la densité d'états, variations de l'entropie S , de la chaleur spécifique à volume constant C_v , de l'énergie libre F et du déplacement carré moyen des atomes. Les calculs sont conduits au moyen de deux méthodes : la première utilise les fonctions de Green, associées à la méthode des déphasages ; la seconde, très simple et analytique, utilise la méthode des moments. Les résultats obtenus donnent l'ordre de grandeur de l'effet des marches sur quelques propriétés vibrationnelles des surfaces cristallines : par atome de coin de marche, on trouve une augmentation de l'entropie $S \simeq 0,39 k_B$ à $T/T_D = 1,5$, de la chaleur spécifique $C_v \simeq 0,23 k_B$ à $T/T_D = 0,16$, diminution de l'énergie libre $F \simeq 0,6 k_B T_D$ à $T/T_D = 1,5$. Le rapport de la moyenne quadratique du déplacement d'un atome au coin d'une marche à celui d'un atome sur une surface (001) plate, perpendiculairement à cette surface, est $\simeq 1,3$, pour les températures comparables à la température de Debye T_D .

Abstract. — The perturbations to some vibrational properties — i. e. the density of states, the entropy S , the specific heat C_v , the free energy F and the mean square displacement of atoms — of a simple cubic Montroll-Potts crystal with a (001) flat surface due to [100] steps have been studied. The calculations are made by two methods. The first method uses the Green functions associated with the phase shift technique. The second method which is very simple and analytic uses the method of moments. The results obtained give the order of magnitude of the step effect in some vibrational properties of crystal surfaces : for one atom at a corner step, we have an increase of entropy $S \simeq 0.39 k_B$ for $T/T_D = 1.5$, an increase of specific heat $C_v \simeq 0.23 k_B$ for $T/T_D = 0.16$, a decrease of free energy $F \simeq 0.6 k_B T_D$ for $T/T_D = 1.5$. The ratio of the mean square displacement of a corner step atom to the mean square displacement of an atom on a (001) flat surface, in the direction normal to this surface, is $\simeq 1.3$, for temperatures which are comparable to the Debye temperature T_D .

1. Introduction. — La surface d'un solide abaisse les fréquences des vibrations en volume, causant l'apparition d'ondes de surface et des variations de la densité des états de volume. En conséquence, elle doit contribuer, de façon spécifique, aux propriétés vibrationnelles du solide. Dans l'approximation de Debye, la distribution, en fréquence ν , des phonons de volume est proportionnelle à ν^2 avec une fréquence de coupure ν_D dite fréquence de Debye. Dans cette approximation, aux basses températures, la contribution des phonons à la chaleur spécifique à volume constant C_v suit une loi en T^3 [1]. Dans un solide, considéré comme un milieu élastique continu et limité par des surfaces libres, Bolt [2] et Maa [3] ont montré que la distribution en fréquences des phonons fait intervenir, en plus du terme proportionnel à ν^2 , un terme proportionnel à ν et au rapport de l'aire de la surface du solide à son volume. Montroll [4] a montré que ce dernier terme donne, aux basses températures, une contribution à C_v proportion-

nelle à T^2 . Maradudin et Wallis [5], puis Dobrzynski et Leman [6] ont retrouvé cette contribution en T^2 avec des modèles de cristaux cubiques simples avec surface plates. Des mesures de C_v , faites aux basses températures sur des poudres très fines de NaCl [7] et de MgO [8], semblent mettre en évidence une telle contribution, qui peut être, suivant les échantillons utilisés, jusqu'à trois fois plus grande que les prévisions théoriques [4], [5], [6]. Il semble que les valeurs de C_v , mesurées soient assez sensibles à la technique utilisée pour préparer les échantillons [7].

Dobrzynski et Friedel [9] ont calculé la contribution des phonons à l'entropie des surfaces plates (100), (110) et (111) de cristaux cubiques, centrés, à faces centrées et diamant, aux hautes températures, dans l'approximation d'Einstein [10], [11] en utilisant la méthode des moments. La comparaison avec les valeurs expérimentales [12] à [15] montre que, dans ce cas, cette approximation est très valable.

L'on sait que les surfaces cristallines peuvent présenter une certaine rugosité, à l'échelle atomique, due essentiellement à la présence de marches et de décrochements de marches [10], [16]. De tels défauts superficiels ont été observés sur différents matériaux, par exemple au moyen de la technique de décoration de leurs surfaces par l'or qui vient se placer, de façon préférentielle et en petits agrégats, le long des extrémités des marches [17] à [20]. On montre que ces défauts ont une influence sensible sur les propriétés des surfaces des points de vue de la vitesse de leur croissance, qui est plus grande que dans le cas des surfaces plates [21], et des phénomènes d'adsorption, d'évaporation, de diffusion et de catalyse superficielles [22 à 26].

Les atomes situés le long des lisières des marches et des décrochements de marche sont moins liés que les atomes d'une surface parfaitement plate. De ce fait, ils ont une plus grande liberté de mouvement, ce qui tend à augmenter l'entropie et la chaleur spécifique à volume constant des surfaces plates et à diminuer leur énergie libre. En diffraction des électrons lents (D. E. L.), la contribution de ces atomes à l'intensité diffractée par un volume de cristal avoisinant sa surface sera plus faible que la contribution des atomes situés en des régions où la surface est parfaitement plate. On peut penser que si la concentration en de tels défauts est élevée, ceux-ci peuvent perturber, de façon décelable, les propriétés vibrationnelles des surfaces.

Dans ce qui suit, on étudie les perturbations produites par des marches [100] sur quelques propriétés vibrationnelles d'un cristal avec une surface plate (001) : perturbations de la densité d'états, variations de l'énergie libre F , de l'entropie S , de la chaleur spécifique à volume constant C_v et du déplacement carré moyen des atomes. Signalons l'étude commencée par l'un de nous [27], des perturbations produites par les marches sur les propriétés électroniques d'un cristal. Les calculs sont conduits au moyen de deux méthodes : la première utilise les fonctions de Green [28], associées à la méthode des déphasages généralisés introduits par de Witt [29] et Toulouse [30]. Cette méthode a été appliquée, par Dobrzynski et Leman [6], à l'étude des propriétés vibrationnelles de surfaces cristallines plates, en suivant une suggestion de Friedel et al. [31]. Elle est rigoureuse, mais implique quelques calculs numériques. La seconde méthode, très simple et analytique, utilise la méthode des moments. Elle a été utilisée pour le calcul des moyennes quadratiques des déplacements des atomes d'un cristal [32], [33]. Ces deux méthodes de calcul, très générales, sont appliquées au modèle de cristal, cubique simple, de Montroll-Potts [34], décrit au paragraphe 3.

2. Résolution formelle par la méthode des déphasages. — Les équations du mouvement indépendantes du temps des N^3 atomes d'un cristal s'écrivent, dans l'approximation harmonique, sous la forme matricielle suivante :

$$D |u_n\rangle = \omega^2 |u_n\rangle \quad (2.1)$$

où D est un opérateur représenté, dans une base adéquate, par une matrice, notée D , qui est la matrice dynamique associée au cristal étudié : les éléments de D sont déterminés par les forces qui s'exercent entre les atomes. $|u_n\rangle$ est un vecteur colonne composé de $3N^3$ éléments qui sont les déplacements des N^3 atomes du cristal suivant les trois axes d'un repère trirectangle $oxyz$. ω est une fréquence angulaire de vibration.

La résolution de l'équation (2.1) est simplifiée si l'on tient compte des symétries présentées par le cristal : on peut alors se ramener à un problème unidimensionnel. On part d'un cristal cubique simple C_s , semi-infini, limité par une surface (001) libre, propre et parfaitement plate, et constitué de N^3 atomes identiques de masse M . Soit D_s la matrice dynamique qui lui est associée. On écrit D_s sous la forme :

$$D_s = D_0 + V_s \quad (2.2)$$

où D_0 est la matrice dynamique associée au cristal parfait infini C_0 et V_s est la matrice qui représente la perturbation introduite à C_0 par sa coupure en deux cristaux semi-infinis ayant chacun une surface (001).

On obtient un cristal C_m , avec deux marches parallèles à la direction de ox ($= [100]$) et éloignées d'une distance interatomique a , en supprimant les forces mises en jeu entre les atomes de deux rangées successives parallèles à la direction [100] (Fig. 1a). Soit D_m la

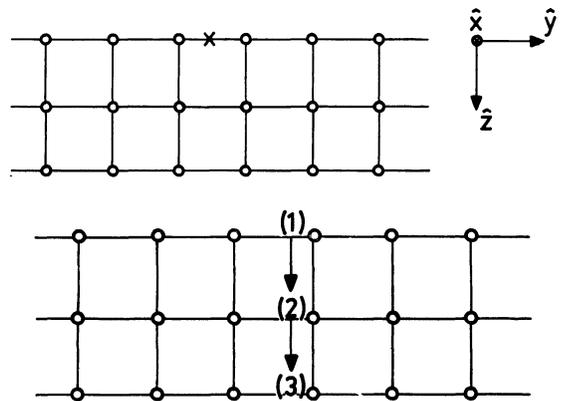


FIG. 1a et 1b. — Modèles de cristal cubique simple avec deux marches [100] distantes respectivement de a et $2a$ ($a =$ distance entre deux atomes premiers voisins).

matrice dynamique associée à C_m . On écrit D_m sous la forme suivante :

$$D_m = D_s + V_m \quad (2.3)$$

où V_m représente la perturbation produite sur C_s par la création des deux marches [100].

On associe à C_0 , C_s et C_m respectivement les opérateurs fonction de Green G_0^+ , G_s^+ et G_m^+ :

$$G_0^+ = (\omega^2 - D_0 + i\varepsilon)^{-1} \quad (2.4)$$

$$G_s^+ = (\omega^2 - D_s + i\varepsilon)^{-1} \quad (2.5)$$

$$G_m^+ = (\omega^2 - D_m + i\varepsilon)^{-1} \quad (2.6)$$

où ε est un infiniment petit positif.

G_s^+ et G_m^+ s'obtiennent respectivement à partir de G_0^+ et G_s^+ au moyen des relations :

$$G_s^+ = G_0^+ + G_0^+ V_s G_s^+ \quad (2.7)$$

$$G_m^+ = G_s^+ + G_s^+ V_m G_m^+ . \quad (2.8)$$

On extrait toutes les informations dont on a besoin du $\det |I - V_m G_s^+(\omega^2 + i\varepsilon)|$, après avoir exprimé G_s^+ et V_m dans une base adéquate déterminée par l'étude des propriétés de symétrie de C_m (ponctuelles et de translation).

Ainsi les pulsations ω des états de surface perturbés par les marches des résonances et des antirésonances possibles sont les solutions de l'équation :

$$\text{Re det } |I - V_m G_s^+(\omega^2 + i\varepsilon)| = 0 \quad (2.9)$$

où $\text{Re } Z$ désigne la partie réelle de Z .

Le déphasage $\eta_m(\omega^2)$, produit par la perturbation V_m sur C_s , est défini par l'égalité [29, 30] :

$$\eta_m(\omega^2) = - \text{Arg det } |I - V_m G_s^+(\omega^2 + i\varepsilon)| . \quad (2.10)$$

Les états de surface perturbés par les marches, s'ils existent, correspondent à une condition d'indétermination de η_m et la variation $\delta\rho_m(\omega^2)$ de la densité des états étendus, par unité de ω^2 , est :

$$\delta\rho_m(\omega^2) = \frac{1}{\pi} \frac{d\eta_m}{d(\omega^2)} . \quad (2.11)$$

Dans l'approximation harmonique, on peut exprimer toute fonction thermodynamique F caractérisant le cristal par une somme sur tous les états (j, \mathbf{k}), soit :

$$F = \sum_{j,\mathbf{k}} f[\omega_j^2(k_\sigma)] \quad (2.12)$$

où j est l'indice de polarisation des ondes, de vecteur d'onde \mathbf{k} , qui décrivent le mouvement des N^3 atomes. La variation de la densité de ces états (j, \mathbf{k}) due à la perturbation V_m produit sur F une variation ΔF_m que l'on peut calculer au moyen de la formule suivante [35] :

$$\Delta F_m = - \frac{1}{\pi} \int d\omega \frac{\partial f}{\partial \omega} \eta_m . \quad (2.13)$$

3. Propriétés du modèle de cristal de Montroll-Potts [34]. — C'est un modèle de cristal cubique simple constitué de N^3 atomes identiques de masses M . Les interactions entre atomes, limitées aux premiers voisins, sont supposées harmoniques. L'énergie potentielle du cristal s'écrit, dans ce modèle :

$$U = U_0 + \frac{K}{2} \sum_{\mathbf{l}, \mathbf{l}', \sigma} [u^\sigma(\mathbf{l}) - u^\sigma(\mathbf{l} + \mathbf{l}')]^2 \quad (3.1)$$

où U_0 est l'énergie potentielle du cristal lorsque tous les atomes sont à l'état d'équilibre, K est la constante de force centrale entre premiers voisins, $u^\sigma(\mathbf{l})$ désigne la composante suivant $\sigma = x, y$ ou z du déplacement, par rapport à sa position d'équilibre, de l'atome situé au

site $\mathbf{l}(h, l, n)$; $(\mathbf{l} + \mathbf{l}')$ désigne les sites premiers voisins du site \mathbf{l} .

La relation de dispersion des ondes élastiques, de vecteur d'onde \mathbf{k} , trois fois dégénérées dans ce modèle, s'écrit :

$$\omega_j^2(k_\sigma) = 2 \frac{K}{M} (3 - \cos \varphi_x - \cos \varphi_y - \cos \varphi_z) \quad (3.2)$$

où $j = 1, 2, 3$, $\varphi_\sigma = ak_\sigma$ avec a = distance entre atomes premiers voisins.

La pulsation maximale est égale à :

$$\omega_m = \sqrt{12 \frac{K}{M}} . \quad (3.2')$$

Les vecteurs propres de D_0 peuvent être pris égaux à :

$$\mathbf{u}(\mathbf{l}) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{l}) \hat{\sigma} \quad (3.3)$$

où $\hat{\sigma}$ désigne le vecteur unitaire des directions $x (= [100])$, $y (= [010])$ ou $z (= [001])$.

Il faut noter que l'énergie potentielle, associée à ce modèle, n'est pas invariante pour des rotations infinitésimales de l'ensemble du cristal. Or cette invariance est nécessaire pour que les pulsations des ondes soient les mêmes que celles que donne la théorie de l'élasticité [36]. Bien que le modèle utilisé ici ne puisse conduire à un tel accord, il donne de bonnes estimations de la contribution des phonons aux fonctions thermodynamiques des surfaces [6], [37]. Le cristal C_m présente une symétrie de translation dans la direction de $x (= [100])$ seulement, ce qui implique que les éléments des matrices représentant les opérateurs fonction de Green, définis par (2.4), (2.5) et (2.6), ne dépendent que de φ_x : les éléments de la matrice représentant G_0^+ s'écrivent :

$$\begin{aligned} G_0^{+\sigma\sigma'}(E; l; n) &= \\ &= \frac{\delta_{\sigma\sigma'}}{(2\pi)^2} \frac{M}{2K} \int_{-\pi}^{\pi} d\varphi_y \int_{-\pi}^{\pi} d\varphi_z \frac{\cos(l\varphi_y) \cos(n\varphi_z)}{E + \cos \varphi_y + \cos \varphi_z + i\varepsilon} \end{aligned} \quad (3.4)$$

où

$$E = \frac{M}{2K} \omega^2 - 3 + \cos \varphi_x \quad (3.5)$$

$\sigma, \sigma' = x, y$ ou z ; $\delta_{\sigma\sigma'}$ représente le symbole de Kronecker.

Les éléments de la matrice représentant G_s^+ , qui intervient dans les équations (2.9) et (2.12), sont obtenus à partir des éléments de G_0^+ par la relation suivante [36] :

$$\begin{aligned} G_s^+(E; l; n, n') &= \\ &= G_0^+(E; l; n - n') + G_0^+(E; l; n + n' - 1) . \end{aligned} \quad (3.6)$$

4. Perturbations produites par des marches [100] sur les propriétés dynamiques du modèle de cristal de

Montroll-Potts. — Les éléments de la matrice V_m , définie au paragraphe 2, équation (2.3), s'écrivent :

$$V_m^{\sigma\sigma'}(\varphi_x; \mathbf{l}, \mathbf{l}') = \\ = \delta_{\sigma\sigma'} \frac{K}{M} (\delta_{n_1} \delta_{n'_1} \delta_{l_{10}} \delta_{l'_{11}} + \delta_{n_1} \delta_{n'_1} \delta_{l_{11}} \delta_{l'_{10}} - \\ - \delta_{n_1} \delta_{n'_1} \delta_{l_{10}} \delta_{l'_{10}} - \delta_{n_1} \delta_{n'_1} \delta_{l_{11}} \delta_{l'_{11}}). \quad (4.1)$$

La connaissance de G_s^+ et V_m permet de calculer le $\det |I - V_m G_s^+|$. La résolution de l'équation (2.9) et l'étude du déphasage η_m , défini par l'équation (2.10), permettent de déterminer les pulsations ω des états de surfaces perturbées par les marches, des résonances et des antirésonances possibles [31], [38] : les états de surface perturbés par les marches, s'ils existent, correspondent à une indétermination de η_m . A l'intérieur des bandes des états étendus, η_m passe par la valeur $\pi/2$, avec $\delta\rho_m(\omega^2) > 0$ (augmentation de la densité d'états : cf. éq. (2.11)) à la pulsation correspondant à une résonance possible, et avec $\delta\rho_m(\omega^2) < 0$ (diminution de la densité d'états) à la pulsation correspondant à une antirésonance possible.

L'on sait que le modèle de Montroll-Potts ne donne pas des états de surface. Il ne permet donc pas d'étudier l'effet des marches sur ces états. On peut cependant dire, de façon générale, que la présence de défauts peu étendus à la surface d'un cristal (monocouche adsorbée, marches peu étendues) ne modifie pas la vitesse des ondes de Rayleigh, mais agit sur les pulsations des états de surface.

On a résolu l'équation (2.9), numériquement, en prenant E comme inconnue. Notons que l'intérieur des bandes des états étendus, à φ_x donné, correspond à : $-2 < E < 2$. A l'intérieur de ces bandes, l'équation (2.9) a deux racines :

$$E_R \simeq -0,35 \\ E_{AR} \simeq -0,05.$$

On a représenté les relations de dispersion correspondantes, $\omega^2 = \omega^2(\varphi_x)$ sur la figure 2 (courbes R et AR). Sur cette même figure, on a représenté la bande des états étendus, à φ_x donné. L'étude de la variation de η_m en fonction de E montre que le long des courbes R et AR on a respectivement une augmentation et une diminution de la densité d'états : la présence des marches abaisse les pulsations des ondes élastiques en volume.

La condition pour laquelle une résonance a un aspect aigu et bien défini dans la densité d'états est obtenue à partir de l'expression de la variation de la densité d'états au voisinage de cette résonance. On a, en utilisant (2.11) et (2.10) :

$$\delta\rho_m(E) = -\frac{3}{\pi} \frac{d}{dE} \left[\text{Arc tg} \frac{J(E)}{R(E)} \right]$$

où $R(E)$ et $J(E)$ désignent respectivement les parties réelle et imaginaire du $\det |I - V_m G_s^+(E + i\varepsilon)|$.

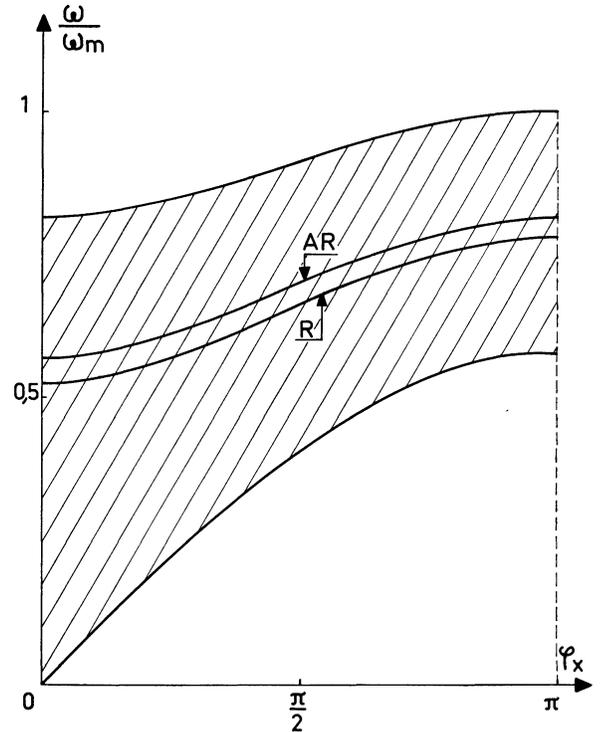


FIG. 2. — Modèle de cristal, cubique simple, de Montroll-Potts. La région hachurée représente la bande des pulsations ω des ondes de volume (à φ_x donné) qui se propagent parallèlement au plan (001). Les courbes R (augmentation de la densité des ondes en volume) et AR (diminution de cette densité) représentent les solutions $\omega^2 = \omega^2(\varphi_x)$ de l'équation (2.9), dans le cas de la figure 1a.

Pour $E \simeq E_R$, $\delta\rho_m(E)$ est donnée par la formule approchée :

$$\delta\rho_m(E) \simeq \frac{3}{\pi} \frac{\Gamma}{(E - E_R)^2 + \Gamma^2}$$

où

$$\Gamma = J(E) \left/ \left(\frac{\partial R}{\partial E} \right)_{E=E_R} \right.$$

La résonance est bien définie si : $|\Gamma/E_R| \ll 1$.

Pour la résonance trouvée, on a : $|\Gamma/E_R| \simeq 7$ ce qui montre qu'elle est mal définie.

5. Variations des fonctions thermodynamiques d'une surface plate (001) dues à la présence de deux marches [100], distantes de a .

5.1 MÉTHODE, EXACTE, DES DÉPHASAGES. — Ces variations sont calculées, numériquement, au moyen de la formule (2.13), en fonction de la température T du cristal. Le déphasage à utiliser est le déphasage total donné par l'égalité :

$$\eta_m(\omega^2) = \frac{3N}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} d\varphi_x \eta_m \left(E = \frac{M}{2K} \omega^2 - 3 + \cos \varphi_x \right) \quad (5.1)$$

où ω est une pulsation des ondes élastiques en volume ; N est le nombre d'atomes le long d'une marche et le facteur 3 tient compte de la triple dégénérescence des

phonons. Sur la figure 3, on a représenté la courbe de variation de η_m , par atome de coin de marche, en fonction de la pulsation ω .

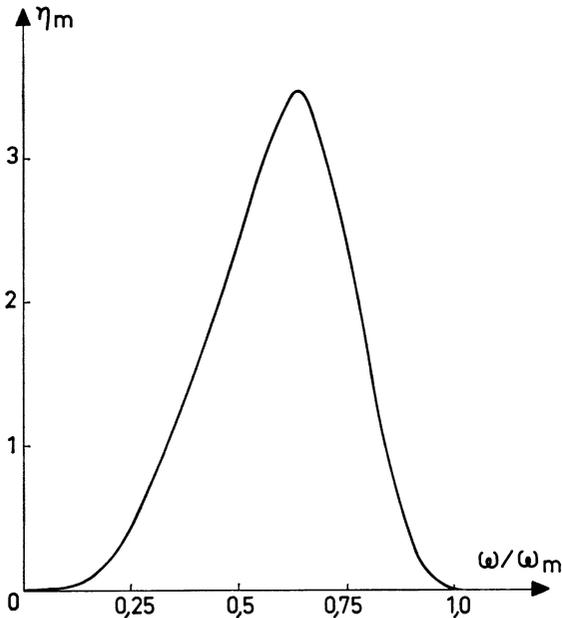


FIG. 3. — Modèle de cristal, cubique simple, de Montroll-Potts. Courbe de variation du déphasage total $\eta_m(\omega)$ introduit, par atome au coin d'une marche (cf. Fig. 1a), aux ondes de volume, de pulsation ω .

Si F représente respectivement l'énergie libre F , l'entropie S et la chaleur spécifique à volume constant C_v , la fonction f , définie par (2.12), s'écrit sous les formes suivantes :

$$f_F = k_B T \left[\frac{x}{2} + \ln(1 - e^{-x}) \right] \quad (5.2)$$

$$f_S = k_B \left[\frac{x}{e^x - 1} - \ln(1 - e^{-x}) \right] \quad (5.3)$$

$$f_{C_v} = k_B \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} \quad (5.4)$$

avec

$$x = \frac{\omega_j(\mathbf{k})}{\omega_m} \frac{T_D}{T} \quad (5.5)$$

où T_D désigne la température de Debye, en volume, telle que :

$$k_B T_D = \hbar \omega_m \quad (5.6)$$

avec k_B = constante de Boltzmann, $2\pi\hbar$ = constante de Planck, ω_m = pulsation maximale des ondes élastiques en volume, donnée par (3.2').

Les figures 4, 5 et 6 représentent, respectivement, les courbes $-\Delta F_m(T)$, $\Delta S_m(T)$ et $\Delta C_{v,m}(T)$, par atome de coin de marche. Les résultats obtenus se comprennent, qualitativement, d'un point de vue intuitif : en effet, un atome situé au coin d'une marche a, de façon schématique, une liaison de moins qu'un atome situé sur une surface parfaitement plate. Il se trouve donc dans un

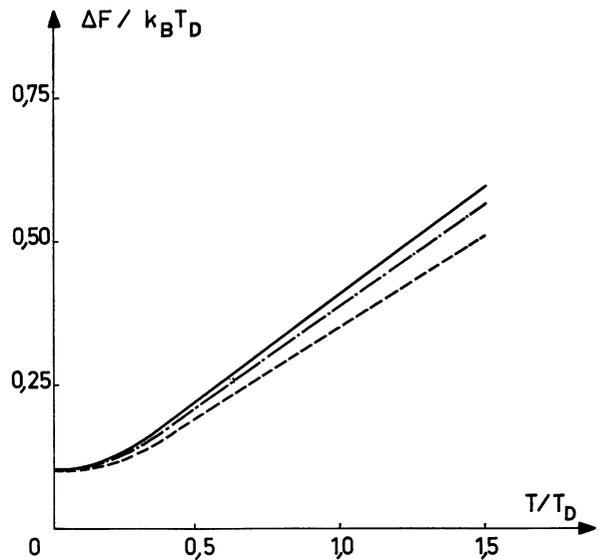


FIG. 4. — Modèle de cristal, cubique simple, de Montroll-Potts. Courbes représentant la perturbation (changée de signe) introduite, par un atome au coin d'une marche (cf. Fig. 1a), à l'énergie libre, de vibration, d'une surface (001) plate, en fonction de la température T .

— Calcul exact par la méthode des déphasages.
 - - - Approximation d'Einstein.
 - · - - Approximation d'Einstein + premier terme correctif.

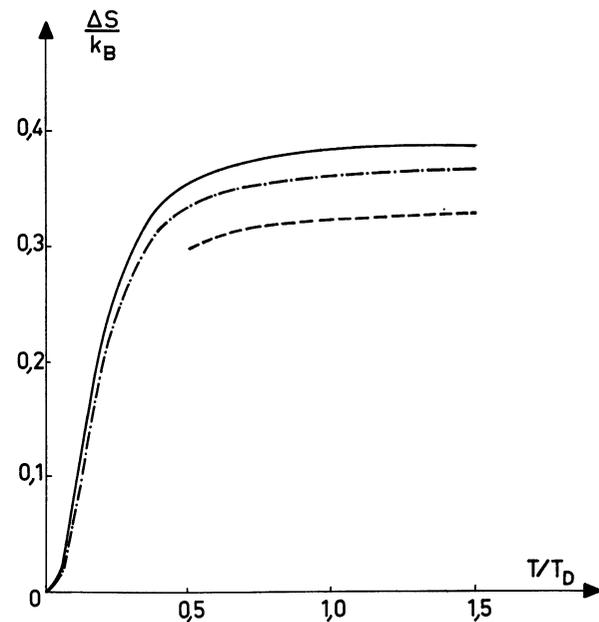


FIG. 5. — Modèle de cristal, cubique simple, de Montroll-Potts. Courbes représentant la perturbation introduite, par un atome au coin d'une marche (cf. Fig. 1a) à l'entropie S , de vibration, d'une surface (001) plate, en fonction de la température T .

— Calcul exact par la méthode des déphasages.
 - - - Approximation d'Einstein.
 - · - - Approximation d'Einstein + premier terme correctif.

état de plus grande liberté de mouvement, ce qui entraîne un accroissement de l'entropie S et de la chaleur spécifique C_v de la surface et en conséquence une diminution de son énergie libre F .

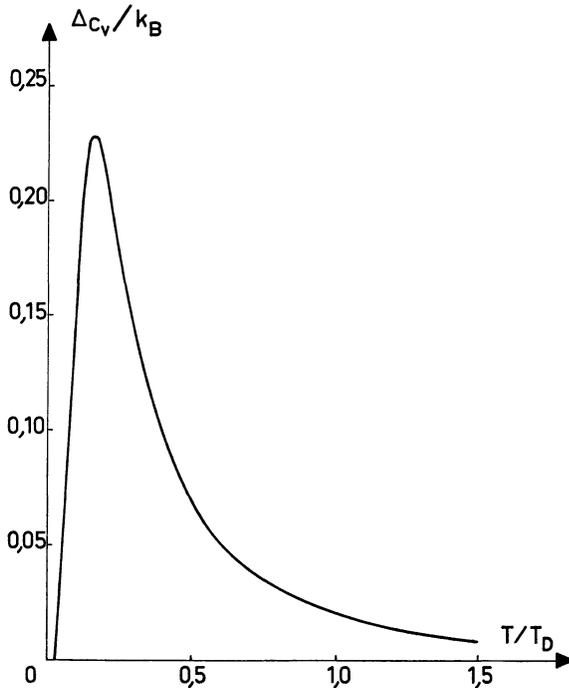


FIG. 6. — Modèle de cristal, cubique simple, de Montroll-Potts. Courbe représentant la perturbation introduite, par un atome au coin d'une marche (cf. Fig. 1a), à la chaleur spécifique C_v , de vibration, d'une surface (001) plate, en fonction de la température T (méthode des déphasages).

5.2 MÉTHODE APPROCHÉE, BASÉE SUR LA MÉTHODE DES MOMENTS. — On calcule ces variations, dans ce qui suit, par une méthode très simple et analytique, basée sur la méthode des moments, et qui a été déjà utilisée pour le calcul des moyennes quadratiques des déplacements des atomes d'un cristal [32], [33].

On part de l'expression de l'énergie libre F d'un cristal en fonction de la matrice dynamique D qui lui est associée [39] :

$$F = F_0 + k_B T \operatorname{tr} \left\{ \ln \left[2 \operatorname{sh} \left(\frac{\hbar D^{1/2}}{2 k_B T} \right) \right] \right\} \quad (5.7)$$

où F_0 est l'énergie libre lorsque tous les atomes sont à l'état d'équilibre.

$\operatorname{tr}(A)$ = trace de la matrice A .

On écrit, comme Salter :

$$D = d + R \quad (5.8)$$

où d est la partie diagonale de D et R la matrice $D-d$.

On développe F , en série de Taylor (*), au voisinage de $F(d)$.

On obtient ainsi :

$$F = F_0 + F(d) + F(R^2) + \dots \quad (5.9)$$

(*) Dans tous les cas où les matrices d et R ne commutent pas, il est plus exact d'utiliser le développement donné par M. R. Schafroth (*Helv. Phys. Acta*, 1951, **24**, 645). Mais nous avons vérifié que dans notre cas les différences entre les résultats numériques donnés par les deux développements sont inférieures à 2 %.

où

$$F(d) = k_B T \operatorname{tr} \left\{ \ln \left[2 \operatorname{sh} \left(\frac{\hbar d^{1/2}}{2 k_B T} \right) \right] \right\} \quad (5.10)$$

et

$$F(R^2) = -\frac{\hbar}{16} \operatorname{tr} \left[R^2 \left(d^{-3/2} \coth A + \frac{\hbar}{2 k_B T} d^{-1} \operatorname{sh}^{-2} A \right) \right] \quad (5.11)$$

avec

$$A = \frac{\hbar d^{1/2}}{2 k_B T} \quad (5.11')$$

$F(d)$ représente l'expression de l'énergie libre dans l'approximation d'Einstein.

Soient :

$$D_s = d_s + R_s \quad (5.12)$$

et

$$D_m = d_m + R_m \quad (5.13)$$

les matrices dynamiques associées respectivement aux cristaux C_s et C_m , définis au paragraphe 2. On obtient, compte tenu de (5.9), (5.10) et (5.11) :

$$\Delta F_m = F_m - F_s = \Delta F_m(d) + \Delta F_m(R^2) + \dots \quad (5.14)$$

où

$$\Delta F_m(d) = F(d_m) - F(d_s) \quad (5.15)$$

et

$$\Delta F_m(R^2) = F(R_m^2) - F(R_s^2). \quad (5.16)$$

Les variations d'entropie S et de chaleur spécifique à volume constant C_v s'obtiennent au moyen des formules suivantes :

$$\Delta S_m = -\frac{\partial}{\partial T} (\Delta F_m)_v \quad (5.17)$$

$$\Delta C_{vm} = \left(\frac{\partial}{\partial T} \right)_v (\Delta F_m + T \Delta S_m). \quad (5.18)$$

Les traces des matrices intervenant dans les expressions précédentes sont calculées par une méthode due à Cyrot-Lackmann [40].

5.2.1 Approximation d'Einstein. — On sait que cette approximation permet d'obtenir de bonnes valeurs approchées de l'entropie de surface, dans le domaine des hautes températures par rapport à la température de Debye T_D [9]. Dans le domaine des basses températures ($T \ll T_D$), elle donne de mauvais résultats pour l'entropie S et la chaleur spécifique C_v : en effet, la contribution des phonons à une fonction thermodynamique F s'écrit :

$$F(T) = 3 r N^3 \int_0^{\omega_m} d\omega f(\omega, T) \rho(\omega) \quad (5.19)$$

où $\rho(\omega)$ = la densité d'états, $f(\omega, T)$ = la fonction définie par (2.12) et donnée par les formules (5.2), (5.3) et (5.4) respectivement si F désigne l'énergie libre F , l'entropie S et la chaleur spécifique C_v , r = le

nombre d'atomes par cellule élémentaire, $N^3 =$ le nombre de cellules élémentaires dans le cristal.

La connaissance, détaillée, de $\rho(\omega)$ permet de calculer $F(T)$, exactement, pour toute température. Dans l'approximation d'Einstein on suppose que les atomes du cristal vibrent à la même pulsation $\omega_E = \sqrt{6 K/M}$. Ceci revient à remplacer, dans (5.19), $\rho(\omega)$ par une fonction « delta » centrée au barycentre de $\rho(\omega)$. Les courbes de variation de f_S et f_{C_v} en fonction de ω (Fig. 7 et 8) montrent que ces fonctions approchent leurs valeurs maximales à des pulsations d'autant plus éloignées de la pulsation d'Einstein ω_E que la température T

est plus faible. C'est pour cette raison que l'approximation d'Einstein ne peut donner de bonnes valeurs approchées de S et C_v aux basses températures. Par contre, les courbes de variation de f_F en fonction de ω (Fig. 9)

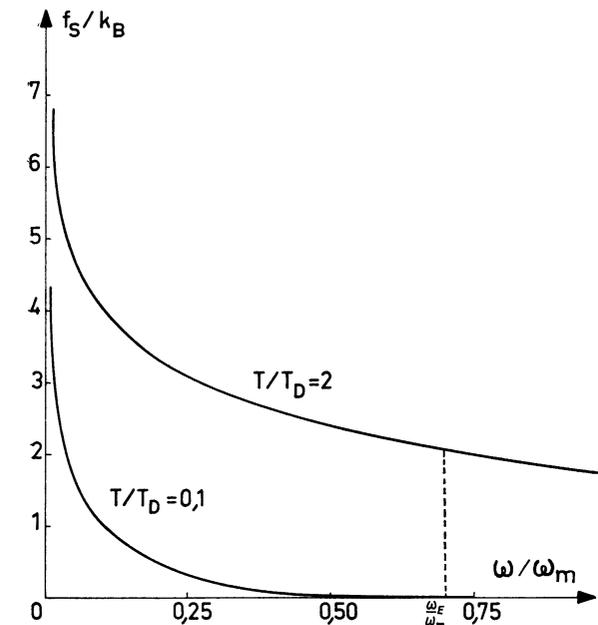


FIG. 7. — Courbes de variation de f_s (en unités k_B) en fonction de ω/ω_m (cf. formule (5.3)).

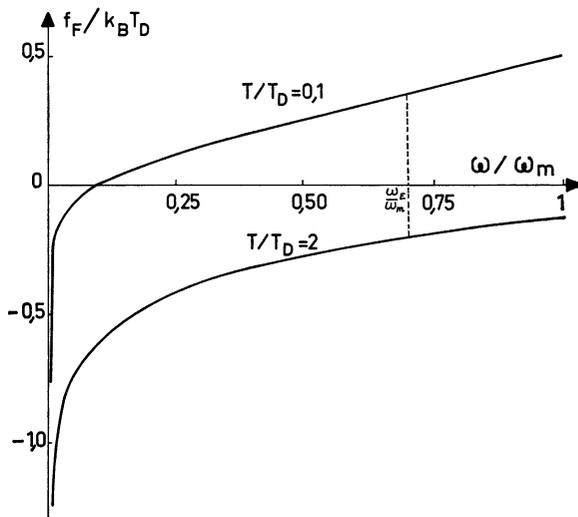


FIG. 9. — Courbes de variation de f_F (en unités $k_B T_D$) en fonction de ω/ω_m (cf. formule (5.2)). Pour la courbe correspondant à $T/T_D = 2$, les ordonnées doivent être multipliées par 10.

montrent que la partie de f_F qui donne les contributions les plus importantes à l'intégrale (5.19) correspond à un intervalle de variation de ω d'autant plus voisin de ω_E que T est plus faible. Il semble donc que l'on doit s'attendre à ce que l'approximation d'Einstein donne des valeurs de l'énergie libre qui approchent les valeurs calculées par la méthode exacte des déphasages d'autant mieux que la température est plus basse.

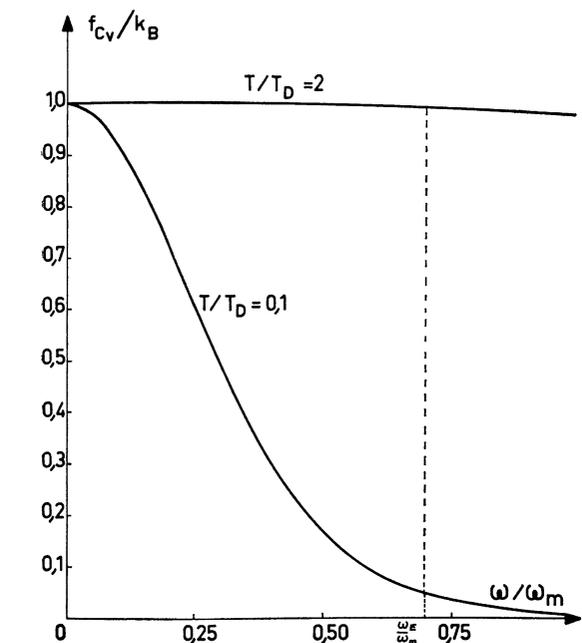


FIG. 8. — Courbes de variation de f_{C_v} (en unités k_B) en fonction de ω/ω_m (cf. formule (5.4)).

5.2.2 *Précisions des résultats obtenus, par rapport au calcul exact par la méthode des déphasages.* — On a représenté, sur les figures 4, 5 et 6, respectivement les courbes de variation, en fonction de T , de $-\Delta F_m$, ΔS_m et ΔC_v données par les expressions (5.14), (5.17) et (5.18), limitées au premier terme correctif en R^2 .

Pour l'énergie libre F , l'approximation d'Einstein donne une précision de 4 % et 15 % respectivement pour $T/T_D = 0, 1$ et 2. Les précisions correspondantes, lorsque l'on tient compte du premier terme correctif en R^2 , sont de 1 % et 5 %.

Pour l'entropie S , l'approximation d'Einstein donne une précision de 15 % pour $T/T_D = 1$. En tenant compte du premier terme correctif, on obtient une précision de 9 % et 6 % respectivement pour $T/T_D = 0, 2$ et 1.

Pour la chaleur spécifique C_v , l'approximation d'Einstein donne une précision de 1 % pour $T/T_D = 1$. En tenant compte du premier terme correctif, la précision est de 13 % et 1 % respectivement pour

$$\frac{T}{T_D} = 0, 1 \text{ et } 0, 2 .$$

6. Influence de la distance entre les deux marches [100] sur les fonctions thermodynamiques. — On va estimer l'ordre de grandeur des variations des fonctions thermodynamiques lorsque la distance entre les deux marches augmente. Ces variations seront certainement très faibles étant donné la nature des interactions limitées, dans le modèle utilisé, aux atomes premiers voisins seulement.

On part du modèle où les deux marches sont distantes de a (Fig. 1a). On obtient un modèle avec marches distantes de $2a$ en affaissant d'un cran une rangée d'atomes (1), comme l'indique la flèche sur la figure 1b. Les atomes qui étaient en (2) sont maintenant un cran plus bas. Le nombre total d'atomes étant ainsi conservé, l'expression de la variation d'entropie, dans le domaine des hautes températures, s'écrit [9] :

$$\Delta S_m = \Delta S_m(d) + k_B \sum_{n=1}^{\infty} \left[Kn + 0 \left(\frac{1}{T^{2n}} \right) \right] \quad (6.1)$$

où

$\Delta S_m(d)$ = variation d'entropie dans l'approximation d'Einstein.

$$Kn = \frac{(-1)^n}{2n} \operatorname{tr} \left\{ [(d_m^{-1} R_m)^n - (d_s^{-1} R_s)^n] \right\}$$

$$0 \left(\frac{1}{T^{2n}} \right) = (-1)^{n-1} \frac{2n-1}{2n(2n)!} \Delta \mu_{2n} B_{2n} \left(\frac{\hbar}{k_B T} \right)^{2n}$$

avec

$$\Delta \mu_{2n} = \operatorname{tr} (D_m^n - D_s^n)$$

B_{2n} = nombre de Bernouilli.

$\Delta S_m(d)$ ne varie pas lorsque la distance entre les deux marches passe de a à $2a$, soit :

$$\Delta S_m(d) \simeq 0,335 k_B.$$

En limitant l'expression (7.1) aux premiers termes correctifs $K2$ et $1/T^2$, on trouve, pour l'entropie par atome de coin de marche :

Pour une distance entre marches = a :

$$\Delta S_m^a \simeq k_B \left[0,335 + 0,031 - \frac{1}{480} \left(\frac{T_D}{T} \right)^2 + \dots \right]. \quad (6.2)$$

Pour une distance entre marches = $2a$:

$$\Delta S_m^{2a} \simeq k_B \left[0,335 + 0,001 - \frac{1}{480} \left(\frac{T_D}{T} \right)^2 + \dots \right]. \quad (6.3)$$

Ainsi lorsque la distance entre les deux marches augmente, les fonctions thermodynamiques varient par des termes correctifs d'ordre de plus en plus élevé, c'est-à-dire par des quantités de plus en plus petites. La faible différence entre ΔS_m^a et ΔS_m^{2a} peut s'expliquer par la nature des interactions limitées aux premiers voisins seulement.

7. Moyenne quadratique du déplacement d'un atome situé au coin d'une marche. — La moyenne quadratique du déplacement, dans la direction σ ($= x, y$ ou z),

d'un atome, de masse M_1 , se trouvant au site 1, s'écrit [32] :

$$\langle u_{1\sigma}^2(d+R) \rangle = \langle u_{1\sigma}^2(d) \rangle + F(R^2) + \dots \quad (7.1)$$

où

$$\langle u_{1\sigma}^2(d) \rangle = \frac{\hbar}{2M_1} \left[d^{-1/2} \times \coth \left(\frac{\hbar d^{1/2}}{2k_B T} \right) \right]_{1\sigma,1\sigma} \quad (7.2)$$

$$F(R^2) = \frac{\hbar}{16M_1} (R^2)_{1\sigma,1\sigma} \left(3 d^{-5/2} \coth A + \right. \\ \left. + \frac{3}{2} \frac{\hbar}{k_B T} d^{-2} \times \operatorname{sh}^{-2} A \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \left(\frac{\hbar}{2k_B T} \right)^2 d^{-3/2} \operatorname{ch} A \operatorname{sh}^{-3} A \right)_{1\sigma,1\sigma} \quad (7.3)$$

où A a été définie en (5.11').

$\langle u_{1\sigma}^2(d) \rangle$ représente l'expression de $\langle u^2 \rangle$ dans l'approximation d'Einstein.

On a calculé $\langle u^2 \rangle$ pour un atome situé au coin d'une marche, en fonction de T , en limitant le développement (*) (7.1) au premier terme correctif en R^2 . Les résultats obtenus, représentés sur la figure 10, sont relatifs aux directions de vibration aussi bien normales que parallèles à la surface (001), puisque le modèle de cristal utilisé ne permet pas de mettre en

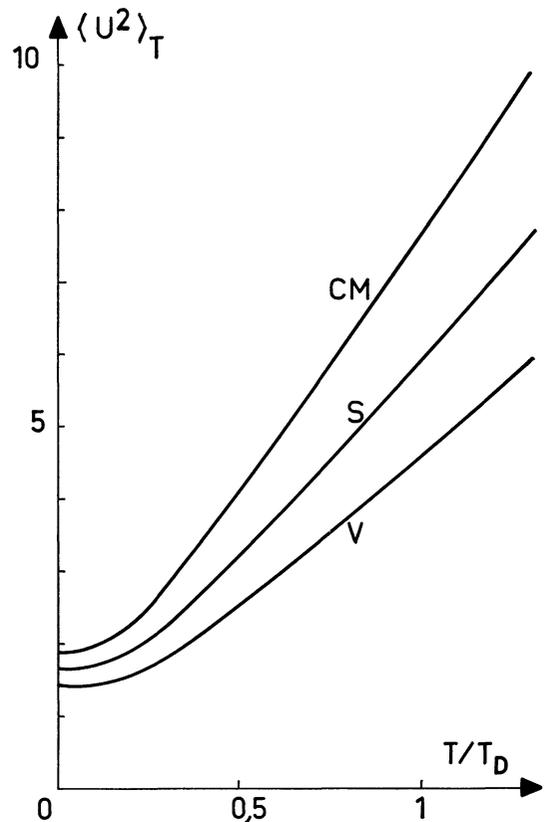


FIG. 10. — Modèle de cristal, cubique simple, de Montroll-Potts. Courbes de variation, en fonction de la température T , de la moyenne quadratique du déplacement (en unités $k_B T_D / 24 K$) d'un atome situé en volume (V), sur une surface (001) plate (S), et au coin d'une marche [100] (C. M.).

évidence une anisotropie des vibrations. Sur la même figure, dans un but de comparaison, on a porté les variations de la moyenne quadratique du déplacement d'un atome de surface plane (001) et de volume, en fonction de T . Pour $T = T_D$ par exemple, les rapports des moyennes quadratiques de déplacement d'un atome au coin d'une marche à celui d'un atome de surface et de volume sont respectivement de 1,3 et 1,7. Qualitativement, ces résultats s'interprètent par le fait qu'un atome au coin d'une marche est moins lié qu'un atome de surface ou de volume. Il a donc une plus grande amplitude de vibration. De ce fait, sa contribution à l'intensité diffractée, dans des expériences de diffraction d'électrons lents, sera plus faible.

Conclusion. — Les résultats obtenus donnent l'ordre de grandeur de l'effet des marches sur quelques propriétés vibrationnelles des surfaces cristallines : par atome au coin d'une marche, on trouve une augmentation de l'entropie $S \simeq 0,39 k_B$ à $T/T_D = 1,5$, de la

chaleur spécifique $C_v \simeq 0,23 k_B$ à $T/T_D = 0,16$, diminution de l'énergie libre $F \simeq 0,6 k_B T_D$ à $T/T_D = 1,5$. Le rapport des moyennes quadratiques du déplacement d'un atome au coin d'une marche à celui d'un atome sur une surface (001) plate, perpendiculairement à cette surface, est $\simeq 1,3$, aux températures comparables à la température de Debye T_D .

Bien que la contribution électronique à l'énergie libre F soit la plus importante, aux basses températures, il peut être intéressant de signaler qu'à ces basses températures, l'approximation d'Einstein permet d'obtenir de bonnes valeurs approchées de la contribution à F due aux phonons.

Remerciements. — Nous remercions le Professeur J. Friedel pour les fructueux conseils qu'il nous a donnés.

L'un de nous (P. M.) remercie aussi le Docteur D. A. Degras et M. G. Armand pour les discussions utiles qu'il a eues avec eux.

Bibliographie

- [1] KITTEL (C.), *Thermal Physics*, John Wiley and Sons, Inc., 1969.
- [2] BOLT (R. H.), *J. Acous. Soc. Am.*, 1939, **10**, 228.
- [3] MAA (D. Y.), *J. Acous. Soc. Am.*, 1939, **10**, 235.
- [4] MONTROLL (E. W.), *J. Chem. Phys.*, 1950, **18**, 183.
- [5] MARADUDIN (A. A.) and WALLIS (R. F.), *Phys. Rev.*, 1966, **148**, 945.
- [6] DOBRZYNSKI (L.) et LEMAN (G.), *J. Physique*, 1969, **30**, 116.
- [7] PATTERSON (D.), MORRISON (J. A.) and THOMPSON (F. W.), *Can. J. Chem.*, 1955, **33**, 240.
- [8] GIAUQUE (W. F.) and ARCHIBALD (R. C.), *J. Am. Chem. Soc.*, 1937, **59**, 561.
- [9] DOBRZYNSKI (L.) and FRIEDEL (J.), *Surf. Sc.*, 1968, **12**, 469.
- [10] FRIEDEL (J.), dans : *The interaction of Radiation with Solids*, Summer School (Moll, Belgium, 1963), Eds. R. Strumane et al. (North-Holland Publ. Co. Amsterdam, 1964).
- [11] FRIEDEL (J.), dans : *Summer School on Radiation Damage* (Ispira, Italy, 1962), (Gordon and Breach, N. Y.).
- [12] SEMENCHENKO (V. K.), dans : *Surface Phenomena in Metals and Alloys*, Ed. R. Kennedy (Pergamon Press, London).
- [13] FUNK (E. R.), UDIN (H.) and WULFF (J.), *J. Metals*, 1951, **3**, 1206.
- [14] BUTTNER (F. H.), UDIN (H.) and WULFF (J.), *J. Metals*, 1951, **3**, 1209.
- [15] UDIN (H.), SHALER (A. I.) and WULFF (J.), *J. Metals*, 1949, **1**, 1936.
- [16] BURTON (W. K.) and CABRERA (N.), *Dis. Faraday Soc.*, 1949, **5**, 33.
- [17] BASSETT (G. A.), *Phil. Mag.*, 1958, **3**, 1042.
- [18] ALLPRESS (J. G.) and SANDERS (J. V.), *Phil. Mag.*, 1964, **9**, 645.
- [19] BETHGE (H.), *Surf. Sc.*, 1964, **3**, 33.
- [20] BAHL (O. P.), EVANS (E. L.) and THOMAS (J. M.), *Surf. Sc.*, 1967, **8**, 473.
- [21] CABRERA (N.) and BURTON (W. K.), *Disc. Faraday Soc.*, 1959, **28**, 23.
- [22] BASSETT (G. A.), *Nature*, Lond., 1963, **198**, 468.
- [23] EHRlich (G.), dans : *Structure and Properties of thin films* (New York : John Wiley and Sons, 1959).
- [24] GOMER (R.), *Disc. Faraday Soc.*, 1959, **28**, 23.
- [25] GERMER (L. H.) and MAC RAE (A. U.), *J. Chem. Phys.*, 1962, **36**, 1555.
- [26] ROOTSAERT (W. J. M.), VON REIJEN (L. L.) and SACHTLER (W. M. H.), *J. Catalysis*, 1962, **1**, 416.
- [27] ALLAN (G.), (à paraître).
- [28] LIFSHITZ (I. M.) et ROSENZWEIG (L. N.), *Izvest. Akad. Nauk. S. S. S. R., Série Fiz.*, 1948, **12**, 667.
- [29] DE WITT (B. S.), *Phys. Rev.*, 1956, **103**, section III, 1565.
- [30] TOULOUSE (G.), *Solid State Comm.*, 1966, **4**, 593.
- [31] FRIEDEL (J.), GAUTIER (G.), GOMES (A. A.) and LENGART (P.), dans : *Quant. Theor. Atoms*, 445 (1966).
- [32] MASRI (P.) and DOBRZYNSKI (L.) *J. Physique*, 1971, **32**, 939.
- [33] THEETEN (J. B.) and DOBRZYNSKI (L.) (soumis pour publication à « Phys. Rev. »).
- [34] MONTROLL (E. W.) and POTTS (R. B.), *Phys. Rev.*, 1955, **100**, 525.
- [35] LIFSCHITZ (M.), *Nuovo Cimento*, 1956, suppl. al volume III, série X, **4**, 716.
- [36] LUDWIG (W.) and LENGELER (B.), *Solid State Comm.*, 1964, **2**, 83.
- [37] DOBRZYNSKI (L.) and MILLS (D. L.), *J. Phys. Chem. Solids*, 1969, **30**, 1043.
- [38] MILLS (D. L.), *J. Physique*, 1967, suppl. au n° 2, **28**, C-1.
- [39] SALTER (L.), *Proc. Roy. Soc.*, 1956, **233**, 418.
- [40] CYROT-LACKMANN (F.), *J. Phys. Chem. Solids*, 1968, **29**, 1235.